

CHEMIA

FUNDADA EN 1921

REVISTA DEL CENTRO ESTUDIANTES DEL DOCTORADO EN QUIMICA
BUENOS AIRES

TOMO XVII

BUENOS AIRES, OCTUBRE DE 1958

Nº 112

EDITORIAL

Ha sido difícil para los economistas y sociólogos establecer los límites que definen un país subdesarrollado. Las implicaciones son tan graves que pueden significar estigmas y resentimientos de parte de la comunidad así rotulada.

El problema se simplifica enormemente si se demuestra objetividad en la calificación, generosidad en la ayuda y rapidez en el remedio, con la participación de los mismos interesados en adoptar la categoría que les corresponde.

La República Argentina no es un país típicamente subdesarrollado. En cifras de ingreso anual por habitante nos encontramos, es cierto, rezagados respecto a los países de tecnología avanzada, pero a la cabeza de muchos otros cuya situación no consuela, pero ubica. En cambio nuestro consumo diario individual, si se consideran raciones equilibradas, prácticamente encabeza la estadística mundial; por lo que nos encontramos en un nivel intermedio, con factores favorables para un ulterior avance.

Nos preguntamos y ofrecemos a la discusión, ¿cómo puede contribuir una Facultad de Ciencias —pensamos en la nuestra, por ahora en Perú 222— para que el país desarrolle su capacidad productiva? Nos referimos no sólo a la industria, sino también a las actividades agrícolas, ganaderas, mineras, etc. Dentro de la Universidad las Facultades vinculadas a esta cuestión son las de Ingeniería, Agronomía y Veterinaria, Bioquímica y Ciencias Exactas y Naturales. Encuadrado así, con las limitaciones de simplificación que exigen estas líneas, veamos nuestras posibilidades.

Se produce más y mejor, a igualdad de otras condiciones, cuando se sabe más y mejor. Para lograr esto último se practican métodos diversos, que resumimos así:

- a) el uso, por compra, regalía, etc., de conocimiento extranjero, cuyo ejemplo más modesto es la receta industrial ofrecida por el técnico recién desembarcado; y, lo más común, el contrato de patentes.*
- b) la aplicación por argentinos de conocimiento extranjero, basándose en la bibliografía mundial, labor que se realiza continuamente en las empresas privadas y en algunos laboratorios estatales, con más asiduidad de la que puede creerse.*
- c) la creación de conocimiento por argentinos, que contribuyen así al mejoramiento humano, y en particular de nuestro país, al cual liberan de la situación de dependencia que toda ignorancia supone.*

La creación de conocimiento se logra por medio de la investigación científica, que puede ser básica y aplicada, a corto y a largo plazo. La Facultad de Ciencias puede intervenir en planes públicos y privados de investigación

básica en cualquier campo de las ciencias experimentales y matemáticas. Específicamente le corresponde la investigación básica a largo plazo, pero puede y debe intervenir asimismo en la aplicación de la ciencia a la solución de problemas de interés nacional.

Crear el hábito de vincular nuestra Facultad con las reparticiones públicas y las empresas privadas demandará esfuerzos. Para contribuir a facilitar esta vinculación sugerimos dos medidas inmediatas a agregar a las ya en práctica: realizar inventario y balance de nuestro potencial de investigación — hombres, instrumentos, libros— y organizar los cursos para graduados.

En cuanto al acercamiento Facultad-Industria, Facultad-Reparticiones Públicas, creemos que estas últimas deben dar el primer paso concreto: proponer los problemas y coordinar con la Facultad la forma de estudio y solución.

Siendo nuestro país de tan grande extensión, es natural que se susciten problemas en su desarrollo industrial, problemas que hay que estudiar en el terreno... no en la calle Perú, ni en la Ciudad de Buenos Aires. Crear centros de investigación técnico-científica en el interior del país es de la mayor importancia. Los centros regionales de investigación en química agrícola y geología en China continental, Rusia, Europa y Estados Unidos son un ejemplo para no desperdiciar. Podría quizá pensarse que entonces nuestra Facultad no tiene campo de acción en el desarrollo industrial de nuestro país, pero no es así..., sería ingenuo tratar de creerlo..., pero habría que repetir que la organización por departamentos, un mayor estudio estadístico de fuentes y recursos naturales, estudio de mercados, cálculo de costos, etc.; la integración departamental de las distintas Facultades implicadas en el problema, un poco más de economía industrial, etc., son medidas que tenderían a posibilitar al Departamento de Química Industrial para intervenir en el fenómeno social que es materia de la presente nota editorial.

La publicación de CHEMIA en el presente año, será posible, en gran parte, gracias a la tan oportuna como generosa contribución de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales.

Nos corresponde una vez más, desde estas páginas, hacer público un sentimiento de gratitud hacia quienes comprendieron nuestra lucha y nuestras dificultades, confiaron en nuestro esfuerzo y justificaron las bondades de esta publicación, que desde hace muchos años es justo orgullo del Centro Estudiantes del Doctorado en Química.

Que esta oportunidad magnífica signifique el reencauzamiento de la publicación, para que muchos compañeros se animen a esta empresa noble, y que muchos profesores, científicos y profesionales en general nos brinden su esfuerzo intelectual. Que contribuyamos a la Ciencia y al progreso de nuestro país.

Este es nuestro deseo, tan ampliamente comprendido por las autoridades de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales.

Átomos en retroceso

Por ALFRED MADDOCK

Cambridge

Cuando uno de los átomos constituyentes de una molécula sufre una transformación nuclear, la perturbación que ocasiona es frecuentemente muy violenta. En muchas reacciones nucleares se produce la captura o emisión de partículas pesadas, como partículas alfa, y el átomo retrocede con considerable energía cinética. La magnitud del retroceso está determinada por la conocida ley de la conservación del impulso. La partícula capturada o emitida posee habitualmente una energía cinética de algunos millones de electronvoltios y resulta insignificante en comparación con la energía de retroceso. Por lo tanto la molécula se rompe y el átomo es proyectado al medio que lo rodea, que consta de una masa de moléculas del mismo tipo que la considerada. La energía adquirida por el átomo en retroceso equivale a la que correspondería a una pequeñísima proporción de las moléculas de un gas a una temperatura muy elevada. Como el átomo en retroceso puede ser identificado por sus propiedades radiactivas, el fenómeno nos provee de una técnica para estudiar el comportamiento de átomos liberados a una temperatura efectiva muy elevada, en un medio a temperatura ambiente.

Es de particular interés el estudio de reacciones nucleares en las que el producto tiene la misma naturaleza química que el átomo reaccionante. El proceso más fácilmente investigado es el de la captura radiactiva de neutrones térmicos. El mecanismo por el cual se producen efectos químicos como consecuencia de esta reacción nuclear puede no ser tan simple y el retroceso no tan violento como en el caso de las reacciones con partículas pesadas. El proceso mismo de la captura probablemente no afecta mucho a la molécula; no se produce un retroceso apreciable sino una ligera variación en la energía de ligadura de los electrones orbitales como consecuencia del aumento de la masa del núcleo y esto lleva a la excitación de la molécula a la cual pertenece el átomo.

La energía de excitación es equivalente a la energía de ligadura del neutrón en el núcleo compuesto. Al ser reemitida en forma de cascada de uno o más fotones gamma, se produce una per-

turbación más importante. Como antes, debe conservarse el impulso entre el núcleo y los fotones; en consecuencia el átomo sufre un retroceso. Sin embargo, como el fotón no posee masa en reposo, el retroceso sufrido por el núcleo es mucho menor en este caso. Su valor es de $536 E_\gamma^2/M$ electronvoltios, donde M es la masa del núcleo que retrocede y E_γ es la energía del fotón en millones de electronvoltios.

Si se emiten varios fotones en cascada, el retroceso resultante puede obtenerse por la suma vectorial de los retrocesos individuales, ya que la emisión es en general un proceso muy rápido. La información sobre los espectros y la distribución angular de la radiación gamma capturada es tan incompleta por el momento que la distribución de la energía de retroceso resultante sólo puede calcularse en el caso de uno o dos núcleos. No toda esta energía está disponible para romper ligaduras, sino que en parte aparecerá como energía cinética de la molécula restante. Sin embargo, se puede demostrar por un tratamiento estadístico que el átomo que captura debiera romper por lo menos una de las ligaduras que lo unen a la molécula a la cual pertenece¹.

Además del retroceso puede tener lugar otro mecanismo de ruptura molecular. Los fotones capturados de menor energía pueden sufrir conversión interna en las órbitas electrónicas de menor energía del átomo. A esta conversión debiera seguir una cascada de Auger y en general el átomo perderá cierto número de sus electrones de valencia, entrando probablemente en un estado no ligado (non-bonding), rompiéndose la molécula.

La importancia relativa de estos procesos no se conoce actualmente, pero se ha obtenido bastante información sobre las sucesivas reacciones químicas de los fragmentos producidos por rupturas moleculares causadas por captura radiactiva de neutrones térmicos.

Irradiando sustancias gaseosas a baja presión se confirma experimentalmente que casi toda molécula que contiene átomos que capturan es destruida por este mecanismo. Así, si se irradia yoduro de metilo, aproximadamente el 99 % del yodo

activo puede separarse como iodo elemental después de la irradiación, disolviendo el vapor en tetracloruro de carbono y lavando la solución con agua que contiene trazas de ioduro de potasio y bisulfito.

Se confirma así la predicción de que la captura de neutrones lleva invariablemente a la ruptura de la unión. Naturalmente, sólo es posible estudiar la distribución del producto radiactivo entre aquellas especies químicas que no son susceptibles de reacciones de intercambio térmico entre ellas ni con especies similares. Así, en el ejemplo anterior no se puede establecer diferencias entre iodo, ioduro de hidrógeno e iones ioduro como productos.

Sin embargo, si se irradia una sustancia líquida o sólida, algunos de los átomos radiactivos se encontrarán en la forma química del material original o en una especie similar. Esto significa que en estas condiciones la ruptura molecular es seguida por una reacción que reincorpora el átomo radiactivo a una molécula del material del blanco o forma nuevamente algún compuesto similar. La fracción de los átomos radiactivos que re-forman la sustancia del blanco se llama la retención. El estudio de la distribución e identidad de los productos radiactivos como el de los factores determinantes de la retención se ha desarrollado formando un capítulo extenso e interesante de la radioquímica.

Entre las propiedades del sólido que determinan la retención debe haber algunas que se relacionan con la estructura cristalina y las inmediaciones de la sustancia que se disocia. Si se irradia un número de permanganatos (2) o cromatos (3) de modo que el manganeso o el cromo sufran capturas de neutrones térmicos, la entidad molecular desintegrada es un ión permanganato o un ión cromato. Los productos radiactivos encontrados en la solución acuosa de las sales después de ser irradiadas son dióxido de manganeso e iones permanganato o iones cromato y crómicos. La retención depende del permanganato o cromato que se use; así, aún los permanganatos anhidros e isomorfos del litio, sodio y potasio dan diferentes valores, como muestra la tabla I.

TABLA I

Sal.....	Li	Li (hidrato)	Na	Na (hidrato)	K	NH ₄
Cromato.....	66,0	—	73,6	—	66,8	17,5
Permanganato.	8,8	4,0	9,1	6,9	22,5	—

Excepto la propiedad de reducir generalmente

la retención que tienen el ión amonio, potencialmente reactivo, y el agua de hidratación, la relación de la retención con cualquier otra propiedad del cristal aún no ha sido determinada.

Un campo de investigación más fructífero ha sido el del efecto del calor y de la radiación ionizante sobre la retención. Los resultados obtenidos irradiando trifenil arsénico y trifenil antimonio con neutrones ilustran claramente los procesos involucrados (4). Cuando se disuelve en benceno el trifenil arsénico irradiado con neutrones, el arsénico radiactivo puede ser separado en más de seis fracciones diferentes por análisis cromatográfico. Las fracciones principales han sido identificadas como trifenil arsénico, óxido de difenilarsina, óxido de fenil-arsina, ácido difenil-arsónico, ácido fenil-arsónico y arsénico elemental. Los compuestos se forman por la combinación de los fragmentos reactivos que contienen arsénico radiactivo con trazas de agua y aire presentes en el benceno en el que se han disuelto los cristales irradiados. Debe recordarse que aún benceno secado con sodio y en un buen vacío, contendrá agua y aire en gran exceso sobre la cantidad de arsénico radiactivo en la muestra que generalmente es menor que 10^{-14} moles. Un estudio cuantitativo más cuidadoso de la distribución de los productos muestra que el material irradiado debe contener cuatro clases de fragmentos. Estos se pueden considerar en pares; cada miembro reacciona con el benceno para dar los mismos productos, óxido de fenil-arsina y ácido fenil-arsónico de un par y los derivados difenilados del otro par. En ambos casos un miembro del par reacciona mucho más lentamente, aunque dando los mismos productos. Estas especies han sido identificadas como fenil- y difenil-arsina, AsPhH_2 y AsPh_2H_2 estudiando la variación de la velocidad de la reacción al agregar cantidades macroscópicas de las formas inactivas al benceno en el cual se había disuelto el cristal irradiado. Las especies más rápidamente reactivas resultaron ser los radicales fenil- y difenil-arsina, AsPh y AsPh_2 , formados por el retroceso y congelados en la red cristalina, incapaces de reaccionar hasta que se disuelven.

Con los resultados de los análisis se puede calcular la proporción de arsénico radiactivo unido con 0,1,2 y 3 grupos fenilo después de la irradiación.

TABLA II

AsPh_3	9,3 %
AsPh_2	12,5 »
AsPh	35,1 »
As.....	30,8 »

Una pequeña proporción del arsénico radiactivo integra compuestos más complejos, la formación de algunos de los cuales implica probablemente la ruptura de anillos bencénicos.

Si los cristales son calentados luego de la irradiación, la distribución del arsénico radiactivo cambia según lo muestra la figura 1.

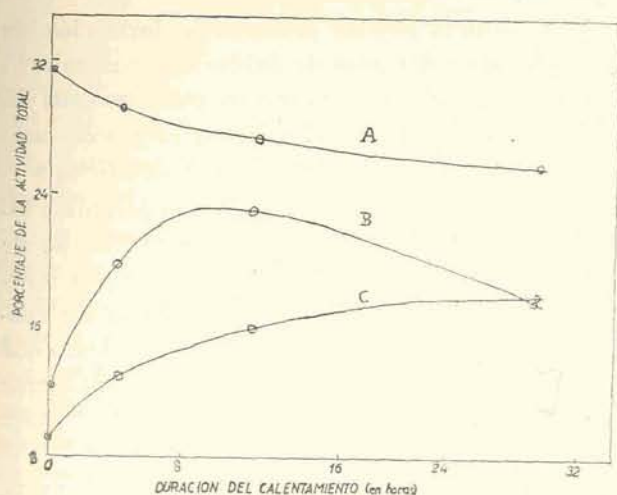


Fig. 1.—Reforma de uniones Arsénico-Fenilo después del calentamiento a 45° C. A: arsénico, B: derivados difenilados, C: trifenil-arsina.

Los fragmentos comienzan a recombinarse de manera que la proporción de arsénico elemental radiactivo disminuye, mientras el de trifenil-arsina aumenta continuamente. Los mono- y difenil-derivados pasan por un máximo que depende de las velocidades relativas de agotamiento por agregado de más grupos fenilo y renovación por formación a partir de fragmentos más pequeños.

Con estos datos se obtiene una imagen razonablemente clara de los efectos del retroceso nuclear y del proceso de "revenido" térmico. El retroceso produce fragmentos reactivos que a menudo son radicales libres que permanecen congelados en la red cristalina a temperatura ambiente. Bajo la influencia del calor algunos de estos fragmentos pueden recombinarse; los efectos químicos producidos por el retroceso son susceptibles de revenido térmico (annealing). La exposición de los cristales irradiados por neutrones a radiación ionizante puede inducir también cierto tipo de revenido o procesos de recombinación⁵.

Si cristales de cromato de potasio irradiados con neutrones⁶ son luego irradiados con radiación gamma de una fuente de ⁶⁰Co, la retención aumenta continuamente con el tiempo de irradiación. Para producir un efecto medible se requiere una dosis de más de 5×10^6 roentgen. Desde el

punto de vista cinético se trata de un mecanismo unimolecular. Al mismo tiempo que la pequeña fracción de átomos radiactivos son inducidos a volver al estado de cromato, un número mucho más grande de iones cromato inactivos son reducidos al estado de iones crómicos. Esta aparente paradoja puede munirnos de una clave para el mecanismo del proceso. Durante la irradiación la radiación ionizante debe excitar muchos iones cromato sin producir su descomposición; quizás cuando tal excitación ocurre en la vecindad de un fragmento radiactivo el átomo de cromo radiactivo puede volver al estado de cromato por reacción con los iones excitados inactivos.

Tanto el calor como la radiación ionizante son más efectivas en aumentar la retención si se aplican durante la irradiación con neutrones que luego de ésta. Por ejemplo, algunos cristales de cromato de potasio irradiados con una retención de 70 % aumentaron su retención a 72 % luego de seis horas de calentamiento a 170°; pero la irradiación de neutrones sobre una muestra similar de cromato de potasio a la misma temperatura condujo a una retención de 99 %. Análogamente, por un análisis de la variación de retención con la dosis de radiación ionizante recibida en el reactor, usando datos sobre el efecto de radiación ionizante aplicada luego de irradiación por neutrones sobre la retención, se puede mostrar que la radiación ionizante recibida simultáneamente con la irradiación por neutrones es mucho más efectiva en producir el revenido que la aplicada posteriormente⁷.

El enriquecimiento en actividad específica que se puede obtener por separación del producto radiactivo de una irradiación por neutrones como un producto de retroceso químicamente identificable y que no intercambia, sigue siendo ocasionalmente útil, aun cuando se disponga de reactores. Para este propósito se deben buscar blancos que tengan la menor retención y la mayor estabilidad a la radiación, pues la radiólisis produce generalmente las mismas especies químicas que el proceso de retroceso, aunque, por supuesto, en una forma inactiva. Se deben evitar condiciones que aumenten la retención, así la temperatura de la irradiación y la dosis de radiación ionizante deben mantenerse tan bajas como sea posible. Deben usarse blancos resistentes a la radiación; éstos incluyen cristales iónicos duros y compuestos aromáticos⁸.

El proceso de revenido térmico posee gran interés por sus características cinéticas poco usua-

les. Algunos datos obtenidos con cromato de potasio se muestran en la figura 2.

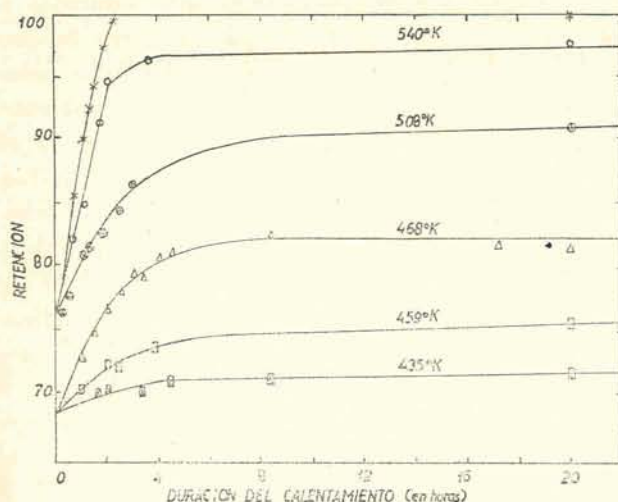


Fig. 2.—Valores de la retención en función de la duración de calentamiento a las temperaturas indicadas, en el caso de cromato de potasio irradiado durante una semana a un factor pila de 0,1 (10^{10} n/cm²/s).

A cualquier temperatura dada, la retención aumenta primero rápidamente y luego con mucha lentitud. Se consideró la posibilidad de que el proceso consista en la interacción de los fragmentos radiactivos con iones cromato vecinos inactivos. Sin embargo, se ha mostrado que es poco probable, ya que un revenido similar tiene lugar calentando cristales de una solución sólida de cromato de potasio con fluoberilato de potasio⁹ irradiados por neutrones. El resultado sugiere que el proceso de revenido térmico comprende la recombinación de los fragmentos de procesos individuales de ruptura. El mismo modelo de proceso de revenido se obtiene con una amplia variedad de compuestos: cromato de potasio, bromato de potasio, clororrenato de potasio¹⁰, hexa-bromo-etano y muchos otros. Se ha encontrado que la variación de la retención desde el valor inicial hasta el valor después de completarse el proceso rápido de revenido es una función lineal de la inversa de la temperatura absoluta. Todas estas características pueden deducirse de un modelo de proceso de revenido, consistente en la superposición de un proceso unimolecular de recombinación entre los fragmentos con una interacción por atracción que depende de una potencia negativa de las distancias. Así:

$$\frac{1}{R} \frac{dR}{dt} = \gamma e^{-U/KT} \cdot e^{+V/KTx}$$

donde γ es una frecuencia, V un potencial definido por el campo que produce la atracción, x es la distancia entre el par de fragmentos y U la energía de activación para el proceso unimolecular. El segundo término exponencial predomina en la parte rápida del proceso de recombinación; el primero permite explicar el proceso siguiente, más lento.

Una fórmula similar gobierna la formación de películas muy delgadas de óxidos sobre metales¹¹. Sin embargo algunos resultados recientes son difíciles de conciliar con el método; el proceso más lento parece depender linealmente del tiempo.

Si una sustancia es irradiada a temperaturas inferiores a la ambiente frecuentemente se puede estudiar el proceso de revenido aun a esas temperaturas; así, la retención normal debería ser considerada quizá como el valor del proceso lento que resulta de calentar a la temperatura ambiente luego de haber irradiado a una temperatura menor.

Este es un tema en el cual no es posible siquiera dar una interpretación superficial; pero se sabe lo suficiente como para excitar la imaginación con las posibilidades de este campo: un proceso cinético nuevo, que ocurre comúnmente, un proceso que se acerca mucho a una reacción homogénea en el estado sólido y posiblemente un poderoso método nuevo para estudiar defectos cristalinos; ciertamente suficiente para estimular el apetito.

BIBLIOGRAFIA

1. G. E. BOYD y J. E. COBBLE, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 1282 (1952).
2. K. J. MCCALLUM y A. G. MADDOCK, *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 1150 (1953).
3. G. HARBOTTLE, *J. Chem. Phys.*, **22**, 1083 (1954).
4. A. G. MADDOCK y N. SUTIN, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 184 (1955).
5. R. R. WILLIAMS, *J. Physic. Chem.*, **52**, 603 (1948).
6. J. H. GREEN, G. HARBOTTLE y A. G. MADDOCK, *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 1413 (1953).
7. G. HARBOTTLE y A. G. MADDOCK, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1686 (1953).
8. A. G. MADDOCK, C.N.E.A. Bulletin 1957 (Proyecto Francés de Energía Atómica).
9. M. M. DE MAINE y A. G. MADDOCK, *Can. J. Chem.*, **34**, 275 (1956).
10. W. HERR, *Zeit. Elektrochem.*, **56**, 1952 (1952).
11. N. F. MOTT y N. CABRERA, *Repts. Progress in Physics*, **12**, 163 (1948).

Trazado del diagrama entálpico para metanol-agua

Por GUALTERIO A. WAHL y JOSE M. BADOS

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

1) Diagramas entálpicos

Los diagramas entálpicos de mezclas binarias contienen los correspondientes valores de las entalpías en función de composición y temperatura. Suele evitarse la representación espacial proyectando las isotermas sobre el plano i - x (entalpía-composición).

Los valores de las entalpías de las sustancias puras, así como los datos de equilibrio líquido-vapor para la presión fijada de 760 mm Hg, se obtienen de las "International Critical Tables" y "Physikalisch-chemische Tabellen" de Landolt-Boernstein.

Las entalpías de la mezcla en estado líquido se obtienen con los valores q_m de los calores de mezcla mediante la expresión

$$i_m = i_1 \cdot x_1 + i_2 \cdot x_2 - q_m$$

donde i_1 e i_2 Cal/Kg son las entalpías del MeOH y del agua respectivamente, y x_1 y x_2 son composiciones en tanto por uno en peso.

Una vez obtenidos los calores de mezcla en la forma indicada más adelante, para la obtención del diagrama se traza inicialmente las isotermas correspondientes al caso ideal, restándose para cada punto su valor $q_m = f(x, t)$. Basta unir luego los puntos así obtenidos y se tendrá las isotermas reales.

Los datos de equilibrio líquido-vapor son bien conocidos para muchísimas mezclas binarias; pero no sucede lo mismo con los calores de mezcla, que no han sido determinados en forma sistemática más que en unos pocos casos. Por esta causa es que, no obstante su utilidad, sólo se conoce los diagramas entálpicos de algunas mezclas binarias.

Las entalpías de la fase vapor se calculan como si se tratara de una mezcla ideal de gases, con suficiente aproximación para nuestro objeto, a pe-

sar de la no absoluta exactitud de la hipótesis hecha.

2) Descripción de métodos

El objeto de este trabajo es determinar inicialmente los calores de mezcla para metanol-agua, entre 0° C y 100° C de temperatura y para todas las proporciones posibles; los valores obtenidos se emplearán en el trazado del diagrama entálpico correspondiente.

El método empleado es calorimétrico, pero con doble determinación, con lo que se consigue eliminar el cálculo de los calores específicos de las distintas mezclas.

En un calorímetro tal como el descrito más adelante, se mide la diferencia de temperaturas t_2 - t_1 que se produce al mezclar cantidades determinadas de agua y metanol a la misma temperatura inicial t_1 ; a continuación se calienta la mezcla mediante una resistencia eléctrica ubicada en el seno de la misma, obteniéndose una nueva elevación de temperatura t_4 - t_3 .

Llamando:

q_m Cal/Kg: calor integral de mezcla, para una composición y temperatura determinadas;

V voltios: tensión en la línea que alimenta a la resistencia;

i amp.: intensidad en la misma;

T seg.: tiempo durante el cual pasa la corriente;

G_m Kg.: peso de la mezcla final,

la igualación de las expresiones del calor específico de la mezcla en las dos operaciones descritas conduce a

$$q_m = \frac{V \cdot i \cdot T \cdot 0,239 \cdot (t_2 - t_1)}{G_m (t_4 - t_3)} \quad (1)$$

El método descrito es apto hasta 60° C; para temperaturas superiores a 65° C no es posible mantener en estado líquido el metanol a la presión atmosférica. En estos casos se prevé un dispositivo termostático auxiliar, adosado al aparato, y donde se mantiene el metanol a 60° C; el agua dentro del calorímetro se lleva a una temperatura tal que si no hubiera calor de mezcla, al reunirse los dos líquidos tomaría el valor t_i , para el cual se quiere determinar q_m .

La temperatura t_i se calcula mediante un balance térmico antes y después de la mezcla. Llamando:

G_1 Kg: peso del metanol;

G_2 Kg: peso del agua;

C_1 $\frac{\text{Cal}}{\text{Kg}^\circ\text{C}}$: calor específico del metanol;

t_1 y t_2 °C: temperaturas del metanol y del agua respectivamente, antes de la mezcla;

E Kg: equivalente en agua del calorímetro; se tiene:

$$(G_2 + E) \cdot t_2 + G_1 \cdot C_1 \cdot t_1 = [(G_2 + E) + G_1 \cdot C_1] \cdot t_i$$

$$t_i = \frac{(G_2 + E) \cdot t_2 + G_1 \cdot C_1 \cdot t_1}{G_2 + E + G_1 \cdot C_1} \quad (2)$$

Con este valor se calcula q_m como en el caso anterior.

3) Elección del aparato

El calorímetro de mezcla que se emplee debe satisfacer las siguientes exigencias:

- permitir la operación entre 0° C y 100° C;
- asegurar la igualdad de temperaturas de los dos líquidos antes de su mezcla, y
- permitir la variación de las cantidades relativas de cada componente entre 0 y 100 %.

Para fijar la precisión necesaria en las determinaciones debe tenerse presente que los resultados de estas experiencias formarán parte de un conjunto de valores de magnitudes físicas que permitirá el trazado del diagrama entálpico para la mezcla en estudio. Gran parte de ellos son obtenidos de fuentes que no indican el grado de exactitud correspondiente; con frecuencia también distintos autores difieren en los valores numéricos de determinadas propiedades, tal como sucede en las relaciones temperatura-composición, fundamenta-

les en este caso, y donde pueden observarse diferencias de hasta un 15 % en las concentraciones bajas.

El error del resultado final depende de los errores con que se tome los valores de los diversos factores que intervienen; el promedio de las diferencias encontradas es del orden del 2 % del valor medio. Por otra parte, las dimensiones del diagrama original, cuya escala vertical es 20 Cal/Kg/cm, no permiten apreciar diferencias menores de 0,2 mm, o sea 0,4 Cal/Kg; ésta será entonces la precisión mínima que debe tener los resultados de las experiencias.

Los calorímetros de mezcla usuales son de dos tipos: el primero mantiene ambos componentes separados en su interior, donde se admite temperatura uniforme al cabo de cierto tiempo, y necesita sólo un termómetro; el segundo se caracteriza por un termostato auxiliar, exterior al recipiente calorimétrico propiamente dicho, y donde se mantiene uno de los componentes a la temperatura deseada antes de la mezcla. Este último requiere dos termómetros para los líquidos y una mayor atención para obtener la igualdad de las temperaturas, aunque puede obtenerse siempre la de la mezcla mediante la fórmula (2).

Las ventajas de este segundo calorímetro son que, por una parte, se puede variar con comodidad las cantidades relativas de los componentes entre los límites extremos fijados, y además, mantenerlos a distinta temperatura, condición indispensable en este caso por no poder pasar con el alcohol de 60° C. Por tales motivos se adopta este último aparato.

La obtención correcta de la diferencia de temperaturas producida por la mezcla es de fundamental importancia. Para las determinaciones a temperaturas altas o próximas a las de los componentes puros se utilizó un Beckmann; pero en los ensayos a bajas temperaturas, y para composiciones próximas al 50 %, se ha obtenido elevaciones de hasta 11° C, por lo cual, y no considerando conveniente reducir la cantidad de mezcla, se empleó un termómetro dividido en 0,1° C, que permitía apreciar el 0,01° C.

4) Descripción del calorímetro

Después de varios ensayos y modificaciones se utilizó finalmente el calorímetro de mezcla que se describe a continuación, con referencia a la figura 1.

Está formado por un vaso Dewar de 2 litros *a*, dentro del cual hay otro de $\frac{1}{2}$ litro *b*, donde se

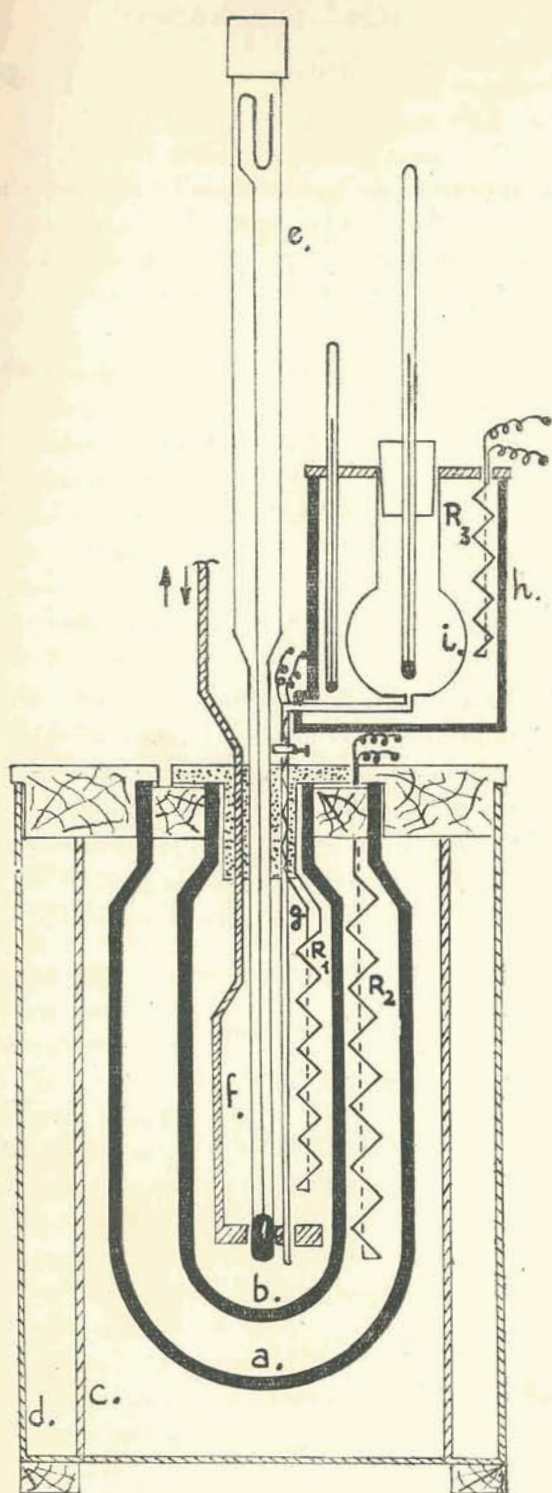


Figura 1

TABLA I

Ensayo N° 61

Operación	N°	$t^{\circ}\text{C}$	i amp.	V volt.
Agua pura	1	20,—		
	2	20,—		
	3	20,01		
	4	20,—		
	5	20,—		
Se agrega MeOH.....	6	20,—		
	7	20,—		
	8	25,60		
	9	28,30		
	10	29,—		
	11	29,50		
	12	70		
	13	75		
	14	77		
	15	80		
	16	29,80		
	17	80		
	18	79		
	19	79		
	20	78		
	21	29,78		
	22	77		
	23	77	0,502	11,62
	24	30,01	0,500	11,55
	25	21	0,501	11,60
Se corta corriente.....	26	30,48	0,501	11,60
	27	53	0,503	11,60
	28	57	$i_{\text{med}} = 0,5014$	$V_{\text{med}} = 11,59$
	29	56		
	30	55		
	31	30,54		
	32	53		
Se da corriente	33	52		
	34	51	0,497	11,50
	35	65	0,495	11,45
Se corta corriente.....	36	30,85	0,498	11,50
	37	31,03	0,499	11,50
	38	22	0,500	11,45
	39	26	$i_{\text{med}} = 0,4978$	$V_{\text{med}} = 11,48$
	40	25		
	41	31,24		
	42	23		
	43	22		
	44	21		
	45	20		

efectúa la mezcla; exteriormente se protege con un casco de aluminio pulido *c*, estando el conjunto ubicado en una caja de madera *d*. Dentro del vaso chico se introduce el termómetro *e*, un agi-

tador vertical *f* de alambre flexible y una resistencia eléctrica R_1 de nicrome, de aproximadamente 25 ohms, y soportada por el mismo tubo de vidrio *g* que también sirve para llevar el me-

tanol a mezclarse con el agua que está en el Dewar interior.

En el espacio comprendido entre ambos vasos hay otra resistencia R_2 , la que se utiliza para obtener en el calorímetro la temperatura de ensayo.

El termostato auxiliar es un vaso de vidrio h bien aislado, en cuyo interior está el recipiente i que contiene al metanol; entre ambos hay agua, la que se mantiene a la temperatura deseada mediante la resistencia variable R_3 .

La corriente eléctrica empleada en los ensayos provenía de un transformador-estabilizador conectado a línea; reóstatos, amperímetros y voltímetros completaban el circuito eléctrico.

5) Marcha de los ensayos

A) Se describe a continuación la marcha de un ensayo para determinar el calor de mezcla a 20°C , para 40 % en peso de metanol.

Llevado el calorímetro y el termostato a 20°C , se coloca en el primero 120 gr de agua a 22°C aproximadamente y en el segundo 80 gr de metanol a igual temperatura, poniéndose luego en marcha el agitador; se hace lecturas de las temperaturas hasta que se establece una marcha regular del calorímetro (tabla I).

Obtenido el régimen de 20°C , se agrega el metanol al agua; se produce elevación de temperaturas, cuyos valores pasan por un máximo, obteniéndose nuevamente luego una marcha regular que se mantiene hasta la lectura 23. En ese instante, se entrega calor a la mezcla mediante una corriente eléctrica de 0,5A aproximadamente, que se hace llegar a la resistencia R_1 durante 120 segundos; regularizada nuevamente la marcha del calorímetro, se repite esta última operación, como "control" de la anterior, a partir de la observación 34.

La tabla I con los valores numéricos y la figura 2 donde se ha representado gráficamente la marcha del calorímetro, permite la obtención de los siguientes valores:

$$V_1 = 11,59 \text{ v.}$$

$$i_1 = 0,5014 \text{ A.}$$

$$V_2 = 11,48 \text{ v.}$$

$$i_2 = 0,4978 \text{ A.}$$

$$t_2 - t_1 = 29,82 - 20 = 9,82^\circ\text{C}$$

$$t_4 - t_3 = 30,59 - 29,76 = 0,83^\circ\text{C}$$

$$t_6 - t_5 = 31,28 - 30,49 = 0,79^\circ\text{C}$$

$$T = 120 \text{ seg}$$

$$Gm = 0,2 \text{ kg}$$

La aplicación de la fórmula (1) conduce ahora a

$$q_{m1} = \frac{1}{0,2 \times 0,83} \times 11,59 \times 0,5014 \times 120 \times \\ \times 0,239 \times 10^{-3} \times 9,82 = 9,86$$

$$q_{m2} = \frac{1}{0,2 \times 0,79} \times 11,48 \times 0,4978 \times 120 \times \\ \times 0,239 \times 10^{-3} \times 9,82 = 10,06$$

o sea finalmente

$$q_m = 9,96 \pm 0,1 \text{ cal/kg de mezcla.}$$

B) Para el caso de determinaciones a $t > 60^\circ\text{C}$, debe emplearse la ecuación (2), la que exige el conocimiento previo del equivalente en agua del calorímetro. La tabla II, con los valores obtenidos en el ensayo nº 89, y una representación análoga a la de la figura 2, que da la marcha del calorímetro, conducen a los valores siguientes:

$$V_1 = 12 \text{ v.}$$

$$i_1 = 0,5202 \text{ amp.}$$

$$t_2 - t_1 = 0,785^\circ\text{C}$$

$$G_2 = 200 \text{ gr H}_2\text{O}$$

$$V_2 = 11,58 \text{ v.}$$

$$i_2 = 0,4978 \text{ amp}$$

$$t_4 - t_3 = 0,730^\circ\text{C}$$

$$V_3 = 11,51 \text{ v.}$$

$$i_3 = 0,496 \text{ amp}$$

$$t_6 - t_5 = 0,720^\circ\text{C}$$

que aplicados en la ecuación

$$q \text{ Cal} = i \cdot V \cdot T \cdot 0,239 = (G_2 + E) (t_i - t_{i-1})$$

permiten obtener tres valores de E :

$$E_1 = 28,1$$

$$E_2 = 26,5$$

$$E_3 = 27,6$$

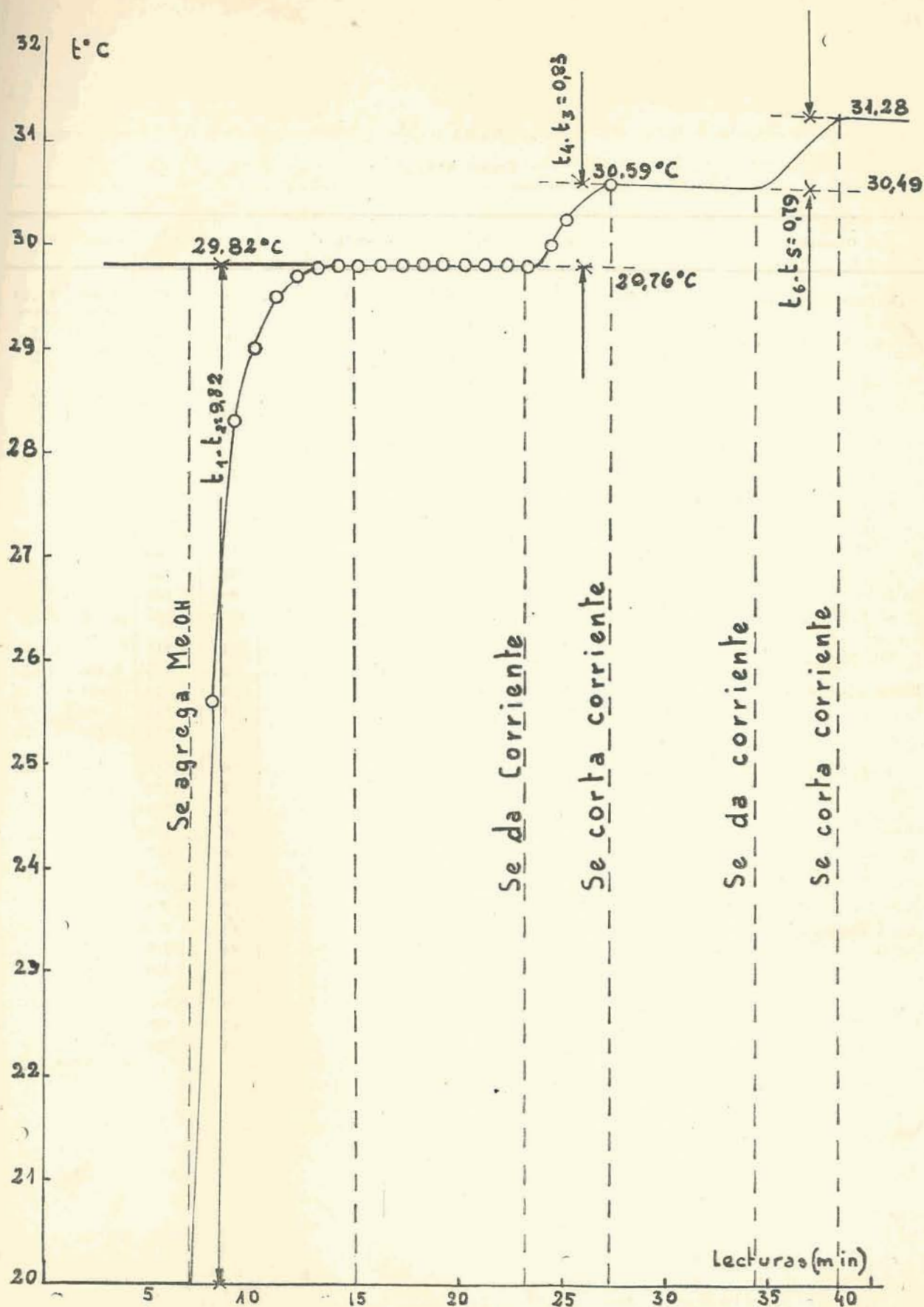


Figura 2

TABLA II
Ensayo N° 89

Operación	N°	t (°)	i amp.	V volt.	Operación	N°	t (°)	i amp.	V volt.
Agua pura	1	2,035			Se corta corriente.....	36	3,475	0,500	11,60
	2	032				37	325	$i_{med} = 0,4978$	$V_{med} = 11,58$
(200 gr. en el calorímetro)	3	031				38	295		
	4	030				39	275		
	5	025				40	260		
	6	2,022				41	3,245		
	7	015				42	225		
	8	012				43	215		
	9	010				44	203		
	10	005				45	190		
	11	2,000				46	3,175		
	12	1,996				47	160		
	13	990				48	150		
Se da corriente.....	14	985	0,520	11,90		49	135		
	15	2,300	518	90		50	125		
	16	2,540	0,523	18,00		51	3,115		
	17	650	520	10	Se da corriente.....	52	100	0,498	11,55
Se corta corriente.....	18	860	520	10		53	370	497	50
	19	755	$i_{med} = 0,5202$	$V_{med} = 12,00$		54	560	496	50
	20	735				55	760	496	50
	21	2,725			Se corta corriente.....	56	3,910	0,496	11,52
	22	715				57	770	$i_{med} = 0,4904$	$V_{med} = 11,51$
	23	710				58	730		
	24	700				59	705		
	25	690				60	685		
	26	2,685				61	3,675		
	27	675				62	655		
	28	665				63	635		
	29	655				64	615		
	30	645				65	600		
	31	2,635				66	3,585		
Se da corriente.....	32	625	0,497	11,55		67	565		
	33	930	497	60		68	550		
	34	3,090	496	60					
	35	260	499	55					

81,85 °C = 2,000 °Beckm.

TABLA III
 Ensayo N° 91

Operación	N°	$t^{\circ}(\text{°})$	i amp.	V amp.	Operación	N°	$t^{\circ}(\text{°})$	i amp.	V volts
Agua pura	1	2,395			Se corta corriente	41	1,430	0,483	11,15
	2	380				42	415	$i_{\text{med}} = 0,483$	$V_{\text{med}} = 11,16$
	3	375				43	365		
	4	360				44	340		
	5	340				45	315		
	6	2,325				46	1,290		
	7	310				47	270		
	8	300				48	250		
	9	285				49	230		
	10	275				50	225		
Se agrega MeOH	11	2,255			Se da corriente	51	1,205	0,440	10,10
	12	235				52	185		
	13	225				53	175		
	14	205				54	160		
	15	195				55	145		
	16	2,185				56	1,135		
	17	170				57	115		
	18	165				58	105		
	19	200				59	095		
	20	320				60	200	440	10,15
	21	1,800			Se corta corriente	61	1,290	0,435	10,10
	22	300				62	430	435	10
	23	200				63	555	435	10
	24	105				64	600	$i_{\text{med}} = 0,437$	$V_{\text{med}} = 10,11$
	25	065				65	610		
	26	1,035				66	1,605		
	27	005				67	590		
	28	0,965				68	570		
	29	955				69	560		
	30	925				70	550		
	31	0,905				71	1,530		
	32	880				72	525		
	33	865				73	505		
	34	840				74	495		
	35	815				75	490		
	36	795							
Se da corriente	37	780	0,485	11,20					
	38	930	483	15.					
	39	1,070	481	15					
	40	250	483	15					

* $81,85^{\circ}\text{C} = 2,000^{\circ}\text{Beckm.}$

o sea finalmente

$$E = 27,4 \pm 0,8 \text{ gr de H}_2\text{O}$$

El ensayo n° 91 que se describe a continuación corresponde a 20 % de metanol y 80°C; la tabla III y un gráfico análogo al de la figura 2, junto con la fórmula (2) para calcular la temperatura intermedia t_i , permiten resolver el problema.

Siendo

$$G_2 = 160 \text{ gr}$$

$$G_1 = 40 \text{ gr}$$

$$t_2 = 2,105^\circ \text{ Beck.} = 81,95^\circ \text{C}$$

$$C_1 = 0,617 \text{ Cal/kg } ^\circ \text{C}$$

$$E = 27,4 \text{ gr}$$

$$t_1 = 60^\circ \text{C}$$

se tiene:

$$t_i = \frac{(160 + 27,4) \times 81,95 + 40 \times 60 \times 0,617}{(160 + 27,4) + 40 \times 0,617} = 79,40^\circ \text{C}$$

Como la temperatura final de la mezcla es $1,115^\circ \text{ Beck.} = 80,96^\circ \text{C}$, resulta una elevación por calor de mezcla $\Delta t_1 = 80,96 - 79,40 = 1,56^\circ \text{C}$. Del gráfico que da la marcha del calorímetro para esta determinación y de la tabla III se tiene:

$$V_1 = 11,16 \text{ v.}$$

$$i_1 = 0,483 \text{ amp.}$$

$$V_2 = 10,11 \text{ v.}$$

$$i_2 = 0,437 \text{ amp}$$

$$t_3 - t_2 = 1,395 - 0,720 = 0,675^\circ \text{C}$$

$$t_6 - t_5 = 1,660 - 1,045 = 0,615^\circ \text{C}$$

valores que permiten aplicar la fórmula (1), obteniéndose

$$q'_m = \frac{11,16 \times 0,483 \times 120 \times 0,239 \times 1,56}{1000 \times 0,2 \times 0,675} = 1,78 \text{ C/kg}$$

$$q''_m = \frac{10,11 \times 0,437 \times 120 \times 0,239 \times 1,56}{1000 \times 0,2 \times 0,615} = 1,61 \text{ C/kg}$$

y finalmente

$$q_m = 1,70 \pm 0,1 \text{ Cal/kg.}$$

La tabla IV muestra los valores obtenidos en las experiencias realizadas, y con ellos se ha trazado las curvas de la figura 3, que representan la función

$$q_m = f(x \text{ kg MeOH/kg, mezcla})$$

para cada valor de la temperatura:

TABLA IV

Calores de mezcla en Cal/Kg., Metanol-agua, % peso MeOH

Temp. Compos. %	0°C	10	20	30	40	50	60	70	80	90°C
10 % Me OH.	6,2	5,4	5,0	4,4	3,7	3,1	2,4	1,8	1,0	0,5
20.....	9,5	8,8	8,3	7,3	6,1	5,3	4,0	2,8	1,7	
30.....	11,0	19,5	9,9	8,9	7,4	6,4	5,1	3,2		
40.....	10,9	10,6	10,0	9,1	7,7	6,8	5,6	3,3		
50.....	10,0	9,7	9,4	8,7	7,1	6,0	5,1	3,3		
60.....	8,9	8,6	8,3	7,4	6,7	5,6	4,5	2,6		
70.....	7,4	7,2	6,9	6,2	5,3	4,6	3,7	2,0		
80.....	5,7	5,5	5,3	4,5	3,8	3,3	2,7			
90.....	3,4	3,3	2,6	2,1	1,7	1,2				

Se encontró que la ecuación empírica

$$(q_m)_t = \frac{18(1-x) \times 32x}{18(1-x) + 32x} \cdot K_t \quad (3)$$

permite el trazado de la isoterma t , cuando se conoce un solo valor de $(q_m)_t$ próximo al máximo; K_t es una constante para cada temperatura, y se calcula empíricamente.

La curva punteada de la figura 3 es la isoterma de 0°C trazada con la (3); es coincidente hasta el máximo con la curva experimental, desviándose luego hasta un porcentaje del 15 % en ordenadas para una concentración de alcohol del 90 %.

En la figura 4 aparece una representación tridimensional de la función

$$f(q_m, x, t) = 0$$

trazada con valores de la tabla IV.

El diagrama entálpico de la figura 5 representa la función

$$i = f(x)$$

y en él se ha trazado las curvas de líquido en

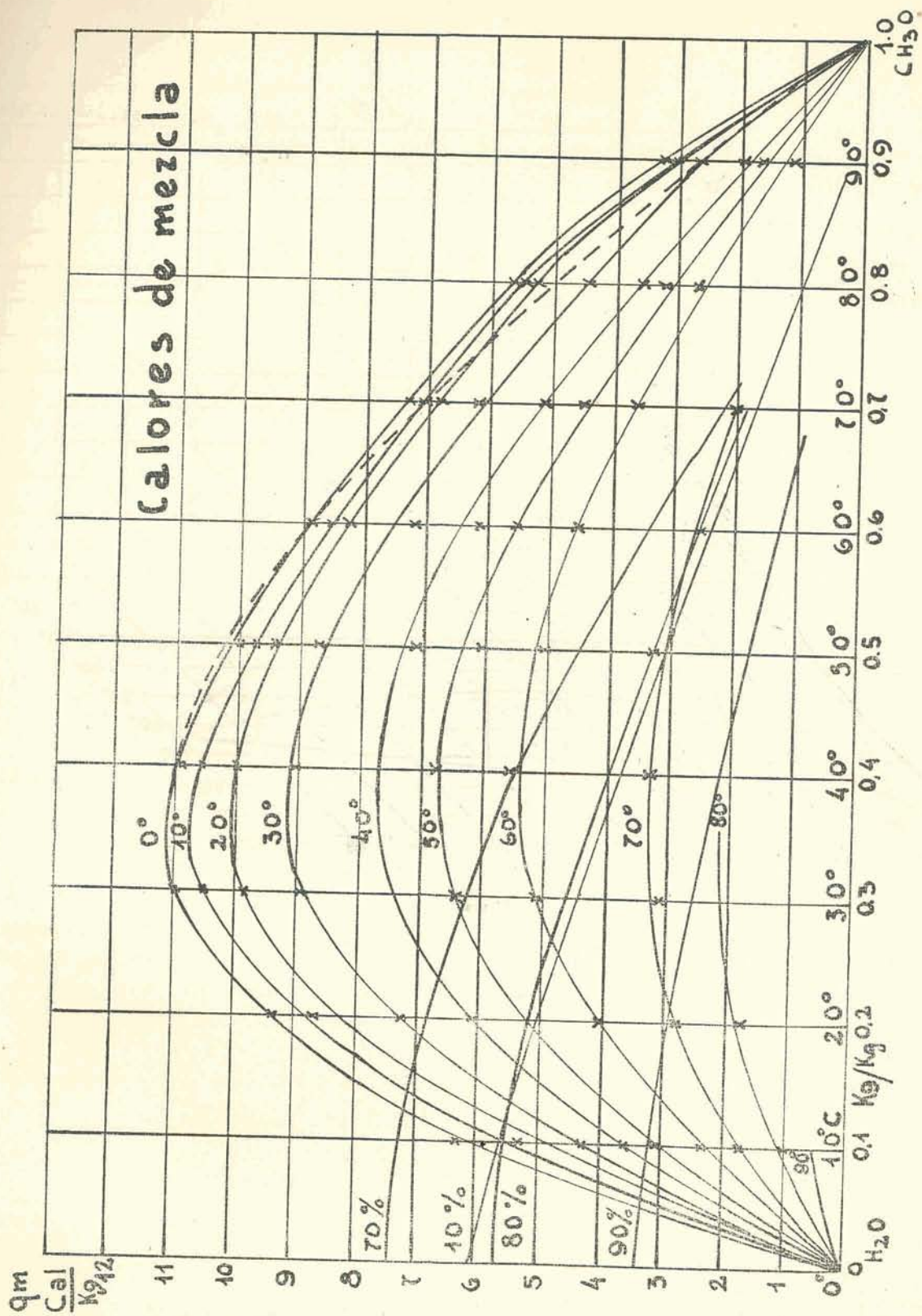


Figura 3

ebullición y de vapor saturado, así como también húmedo, para presión constante e igual a 1 atmósfera.

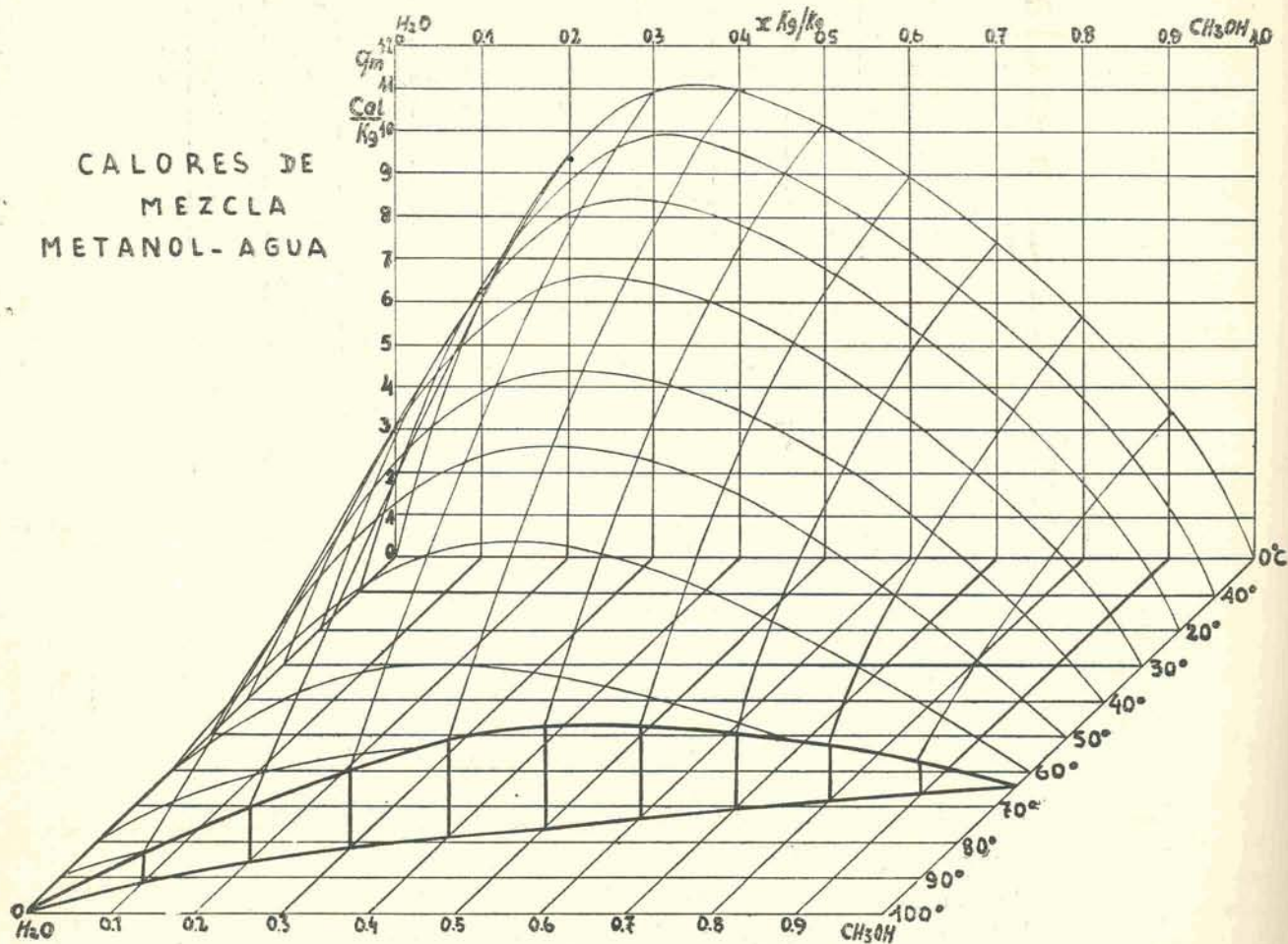


Figura 4

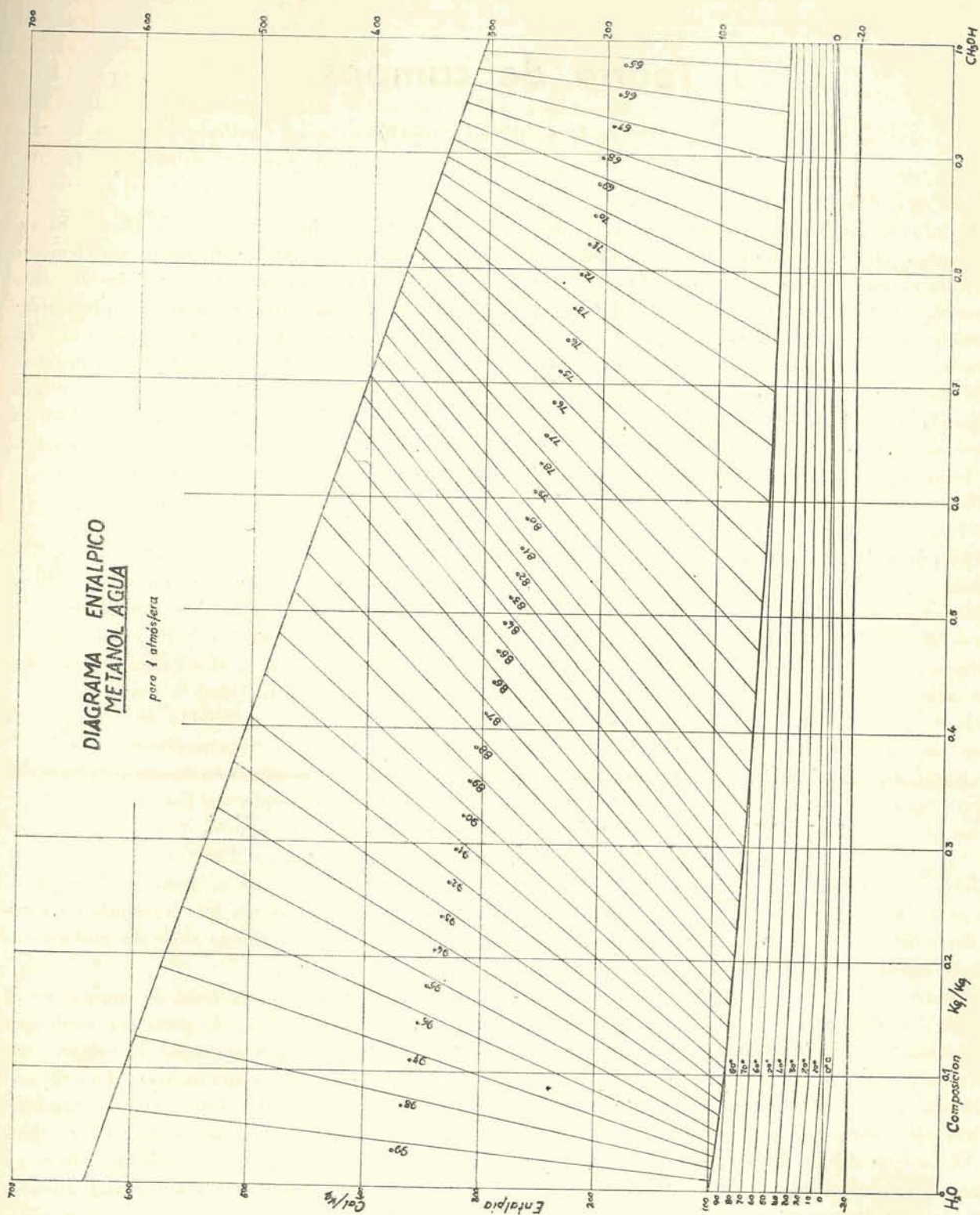


Figura 5

Teoría de campos

POR EL PROF. HIDEKI YUKAWA¹

El enfoque convencional de la teoría, introduce un campo para cada tipo de partícula elemental, de manera que existen varios operadores que representan a los campos de ondas asociadas a cada partícula elemental, y dichos campos pueden interactuar. Pero en cuanto se tienen campos cuantificados y se los hace interactuar, aparecen las conocidas dificultades de las divergencias, es decir, valores infinitos de ciertas cantidades. Ahora bien; es conocido desde hace mucho que hay infinitos de origen clásico. Por ejemplo, en la teoría clásica de los electrones de Lorentz, con el modelo de carga puntual rodeado por un campo electromagnético, la energía de este último es infinita. Para soslayar la dificultad, se imaginó cierto tipo de carga distribuida, con tamaño finito, lo cual equivalía a asignar un radio al electrón; pero entonces aparecían dificultades de otro tipo, debido a la contracción de Lorentz, de manera que por una parte se evitaban divergencias, pero entonces aparecían problemas relativos a la estabilidad de la distribución de carga. Era, entonces, necesaria alguna hipótesis adicional, tal como el postulado de la "fuerza cohesiva" de Poincaré, de naturaleza diferente a la electromagnética. Y de ese modo, el problema se complicaba.

En teoría cuántica, el electrón no es una partícula simple, sino que posee una doble naturaleza: ofrece algunos de los rasgos de una partícula, y también de los de una onda, siendo descrito en la teoría relativista por una función de onda ψ de cuatro componentes, la cual, en la teoría cuantificada actúa como un operador que crea o destruye electrones, según el caso.

El carácter de las divergencias ha ido cambiando varias veces en el transcurso del tiempo. Uno de los más importantes cambios fué cuando se advirtió la existencia del positrón como una sim-

ple consecuencia de la ecuación de Dirac. El vacío, según esta interpretación, no es simplemente un estado sin electrones, sino que todos los estados de energía negativa estarían completamente ocupados y el positrón se interpreta como una vacancia en uno de esos estados de energía negativa como resultado de alguna transición de ese estado de energía negativa a otro de energía positiva (teoría de los huecos o de las lagunas). Esta teoría daba divergencias mucho menores para la self-energía, pero seguía de cualquier modo siendo una divergencia.

Varios infinitos que eran familiares en formulaciones previas de la electrodinámica cuántica se redujeron entonces a factores de renormalización inobservables para la masa y la carga eléctrica, y esto constituyó una buena técnica para evitar infinitos. Pero en la actualidad la teoría no es satisfactoria debido a la diversidad de campos y al hecho de que algunos no son renormalizables.

Un enfoque pone énfasis en la no-linealidad. A este respecto el concepto de Espacio de Hilbert se extiende, con un cambio de métrica que de definida pasa a ser indefinida.

Otro enfoque, en cambio, pone énfasis en el concepto de campo mismo, introduciendo en alguna parte en la teoría alguna clase de no-localización.

Hablamos de una teoría local de campos en el sentido de que cada tipo de partícula elemental está descrito por algún operador de campo —de cualquier número de componentes, dependiente del spin— $\varphi(x,y,z,t)$. La interacción es también local en el sentido del Lagrangiano. Es relativísticamente invariante, y todos los operadores en él se refieren al mismo punto del espacio-tiempo.

La invariancia respecto del Grupo de Lorentz incluye tanto las transformaciones de Lorentz continuas como las discontinuas, pero desde que la violación de la conservación de la paridad fué descubierta por Lee y Yang, decimos que la invarian-

¹ Conferencia pronunciada en el Dpto. de Física de la Fac. de Ciencias Exactas y Naturales (Univ. de Bs. As.) el 6 de agosto de 1958.

cia relativista es respecto de las transformaciones continuas de Lorentz.

En la teoría local de campos con espacio de Hilbert ordinario se da interpretación probabilística a los fenómenos físicos: siempre existe una amplitud de probabilidad. El estado mecánico cuántico es un vector en el espacio de Hilbert con una métrica definida positiva. La probabilidad debe siempre ser positiva, y esto es posible a causa de la métrica, por definición.

Veamos la estructura general de una teoría local de campos.

Supongamos haber construido una teoría de campos que satisface los postulados; 1) Los operadores de campo son locales, y 2) El operador vector energía-impulso total P_ν ($\nu=0,1,2,3$) (en sentido relativista) se construye a partir de operadores locales; sus autovalores son reales (operadores hermitianos) y P_0 (energía) tiene autovalores positivos; de lo contrario, la teoría no sería coherente, dado que el vacío se define como el estado de autovalor cero. Esto usualmente es lo que se supone. También:

$$[P_\mu, P_\nu] = 0 \quad (\mu, \nu = 0, 1, 2, 3)$$

y

$$\frac{\partial \psi(x_\mu)}{\partial \psi_\nu} = i [\psi(x_\mu), P_\nu]$$

lo que equivale a la ecuación de Schroedinger en la teoría relativista.

Pero hay un punto inevitable: no podemos desligarnos de las divergencias. Un argumento de Lehmann, de hace cuatro años, es el más claro. Él llegó a la conclusión de que si uno construye un ψ (campo escalar), entonces el conmutador tiene un valor medio

$$\langle [\psi(x), \psi(x')] \rangle = i\Delta(x-x')$$

En la teoría usual, si se parte de partículas libres, Δ es una función singular sobre el cono de luz. Si se construye una teoría con el supuesto general de no-localidad, la función

$$\Delta \rightarrow \Delta'(x) = \int_0^\infty \rho(x^2) \cdot (x, x) d^3$$

donde x es una masa y $\rho \geq 0$ es definida positiva o nula. La singularidad debida a la función Δ corresponde a singularidades debidas a distintas masas.

Para este argumento general no es suficiente tener en cuenta la no-linealidad. Esto significa

que en el sentido usual las interacciones son tan fuertes que el método de perturbaciones no sirve. Lo que uno tiene que hacer es partir desde el principio de la no-linealidad, para describir interacciones. El espacio de Hilbert yace en el fondo; renunciamos a la métrica positivamente definida e introducimos el espacio de Hilbert con métrica indefinida.

Es bien conocido que en el espacio de Hilbert ordinario cualquier estado físico tiene una norma positiva:

$$\int \tilde{\Psi}(xyz) \Psi(xyz) dx dy dz > 0$$

y entonces uno puede dar una interpretación probabilística. Pero con métrica indefinida hay que modificar esta suposición y aceptar normas negativas, lo que lleva a probabilidad negativa, y esto no tiene significado. Dirac y Pauli han discutido más extensamente, hace diez años, la interpretación física. La norma negativa de la energía implica la introducción de probabilidades negativas, y eso no tiene sentido. Entonces por muchos años los físicos abandonaron la métrica indefinida. Pero recientemente Heisenberg se esforzó en desarrollar una teoría del campo unificado de las partículas elementales, poniendo énfasis sobre la no-linealidad, y halló que no podemos obtener un formalismo matemático convergente a menos que introduzcamos una métrica indefinida. Pero entonces ¿cómo puede uno reconciliarse con la probabilidad negativa?

Veamos cómo proceder. Tómese primero el campo electromagnético. Se parte de los operadores de campo, $A_\mu(x)$, que satisfacen ciertas relaciones de conmutación. Pero si se lo hace sin ninguna restricción, se notará inmediatamente que aparece una alternativa: o el procedimiento de la cuantificación no es relativísticamente invariante o, si se lo hace así, aparece el problema de la probabilidad negativa. Para evitarla se debe restringir el estado de todo el sistema, dando una condición suplementaria (condición de Lorentz): $\partial A_\mu / \partial x_\mu = 0$, que puede ser interpretada de tal manera que aparecen cuatro tipos de fotones, y el problema es ahora determinar cuáles deben asociarse a los fotones transversales ordinarios. Se puede suponer que deben admitirse sólo los vectores de estado, para los cuales el valor medio de $\partial A_\mu / \partial x_\mu = 0$ se anula, y se halla entonces que la norma de esos vectores de estado es positiva, lo que hace posible aplicar la interpretación usual

probabilística de las cantidades físicamente observables a los fotones transversales. Pero tenemos además dos fotones más: longitudinales y escalares (componente temporal), y estos últimos tienen energía negativa; los longitudinales tienen energía positiva. Afortunadamente se compensan unos con otros y dan correctamente la interacción de Coulomb.

Esto es lo que conocemos según la electrodinámica cuántica ordinaria.

Existe un procedimiento ideado por Gupta y Bleuler que usa métrica indefinida y en el cual es posible introducir operadores de emisión y absorción, así como fotones escalares que se comportan como fotones espaciales; en cuanto a la asimetría en las componentes espaciales y temporales, se traslada al operador métrico, pero no aparece explícitamente en las relaciones de conmutación. Pero el caso es que nos vemos obligados a introducir, además de fotones ordinarios, partículas ficticias que corresponden a estados con norma negativa.

En la teoría de Heisenberg también son introducidos estados correspondientes con norma negativa, y como consecuencia, partículas ficticias llamadas "dipolos fantasmas", mezcla de partículas normales con energía positiva y de partículas anormales con energía negativa; éstas se compensan, aunque no completamente, de manera tal que la singularidad de las funciones de Green sobre el cono de luz y en otras partes del espacio-tiempo desaparece con la introducción de dichas partículas ficticias. Aparentemente las dificultades de las divergencias se eliminan. Pero aquí aparece nuevamente el problema de la probabilidad negativa y no podemos dar una interpretación probabilística.

Como un medio para evitar dificultades fundamentales, Heisenberg introdujo la matriz S , que es una cantidad dada de inmediato por los datos experimentales. Construimos matrices S que son relativísticamente invariantes y unitarias y sin términos divergentes, y es posible una interpretación probabilística. Pero el problema de las partículas elementales no aparece inmediatamente en este formalismo.

La introducción de un espacio de Hilbert con métrica indefinida está ligada a la introducción de la no-linealidad para representar interacciones.

La *no-localidad* es un problema más serio. La idea principal es partir de algún campo que no sea una función de un punto del espacio-tiempo

x , por lo que en general los operadores de campo no conmutan:

$$\psi(x) \rightarrow \psi(x'_\mu, x''_\mu)$$

Esto es lo que se llama un campo bilocal.

Los operadores de campo dependen de dos puntos y dan alguna idea de la *estructura interna* de las partículas elementales, porque pueden ser descompuestos en dos partes, una relacionada con el movimiento de la partícula como un todo y otra que depende de variables ξ_μ , que podrían ser identificadas con "coordenadas internas" que designan un punto en el "mundo interno", el que puede suponerse de estructura similar al espacio-tiempo externo.

$$\psi(x_\mu, \xi_\mu) = \psi_{\text{ext}}(x_\mu) \psi_{\text{int}}(\xi_\mu)$$

donde X_μ son las coordenadas espacio-temporales

del centro de masa $X_\mu = \frac{x_\mu' + x_\mu''}{2}$, $\xi_\mu = x_\mu' - x_\mu''$ son las "coordenadas internas".

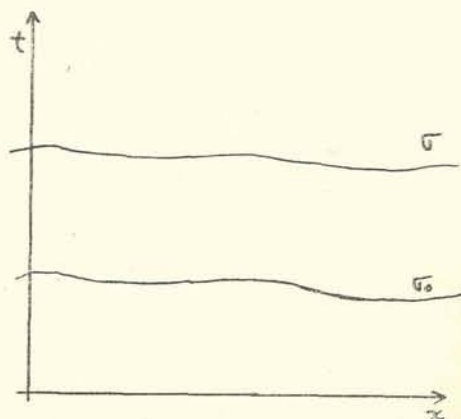


Figura 1

Podemos despreciar el movimiento interno en primera aproximación.

En esta teoría hay muchas posibilidades y también aparecen muchas dificultades y ambigüedades. Uno no sabe qué tipo de campo no local de los muchos posibles es el real. Pero hay una dificultad más seria: es muy difícil conciliar la causalidad con cualquier teoría no local de campos.

Es bien sabido que en la teoría de campos usual, la convencional, la causalidad es "microcausalidad". Podemos hablar siempre de relaciones de conmutación, y si uno conoce condiciones iniciales sobre una cierta superficie de tipo espacial, se puede calcular la probabilidad de un suceso en cualquier superficie de tipo espacial subsiguiente. En una teoría tal se dan cantidades de campo en

cada punto de la superficie inicial, y esto es posible porque dos cantidades de campo o conmutan o anticonmutan si la distancia entre ellas es finita. Entonces, si conmutan, se las puede medir simultáneamente. Esta afirmación es relativísticamente invariante, por lo que se satisface la microcausalidad a causa del carácter infinitesimal de las relaciones de conmutación. Ahora bien, una vez que se introduce algún tipo de no-localidad

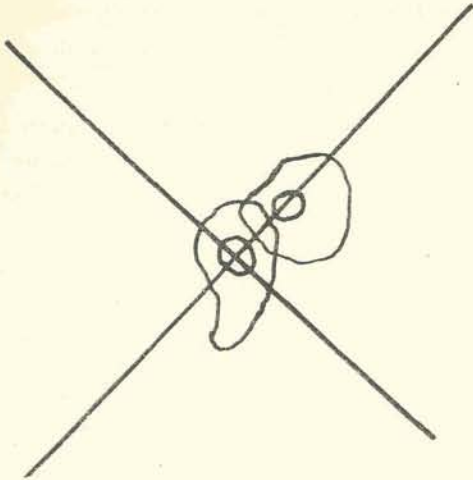


Figura 2

no podemos hablar más de mensurabilidad. En cuanto a la interacción Lagrangiana no local, en ese caso tenemos expresiones tales como

$$\int \psi(x) \varphi(x') \Phi(x'') f(x' x'') d\tau$$

en lugar de productos de cantidades en el mismo punto del espacio. Este tipo de interacciones no locales no da lugar a problemas tan serios como los de una teoría de campos no locales. En efecto: la teoría común de campos con *interacción local* es una traducción mecánico-cuántica de la teoría clásica de partículas puntuales. Pero en la *teoría de campos no locales* ya no hablamos más de partículas, sino que se introduce una extensión

finita; las partículas no son puntos materiales; hay cierta interferencia, y ya no es posible la mensurabilidad. Y hay algo más: las acciones físicas se propagan más rápidamente que la luz en la región de interacción; la interacción va más rápido que la luz. Debemos lidiar no con la micro, sino con la macrocausalidad, y debemos preocuparnos acerca de a qué distancia la microcausalidad falla.

La macrocausalidad podría ser mantenida si consideramos los llamados "factores de cut-off" (corte), que dependen del estado del sistema. Cortamos impulsos muy altos, pero no podría hacerse con procedimientos relativistas. Pero en lo que respecta a la macrocausalidad esperamos que se pueda hacer.

A pesar de ello no conocemos las reglas generales acerca de cómo introducir este tipo general de corte. Existe una proposición de Wataghin, pero todavía no sabemos cómo tratarla. Parece una buena idea.

Si introducimos un espacio de Hilbert con métrica indefinida, esto es equivalente a la introducción de partículas ficticias y procedemos entonces a eliminar partículas no-físicas. El procedimiento parece similar a la introducción de la no-localidad. La extensión del espacio de Hilbert se realiza mediante la introducción de nuevos estados intermedios, que cambian la métrica por una indefinida, y de esta manera las singularidades de las funciones δ y δ' sobre el cono de luz se suprimen. Como dijimos, aparecen estados extras (estados "dipolares" o estados "fantasmas"), pero contrariamente a los "estados fantasmas" de Källén y Pauli, ellos no destruyen la unitariedad de la matriz S .

Pero... la no-localidad vuelve otra vez. Nunca observamos autovalores de operadores locales. Este punto ha sido discutido por Ascoli y Minardi, y la discusión no ha acabado. Es un problema muy interesante.

Los colorantes sintéticos y su tecnología ^{(1) (2)}

La química y la tecnología de la industria de los colorantes es quizá la más complicada de todas, en razón de la extraordinaria variedad de los procesos empleados y al gran número de productos. Su industria filial, la tintorera, es similarmente compleja debido a la variedad de materiales que se tiñen y a las condiciones que deben llenar los productos terminados.

En los siguientes párrafos se tratará el tema bastante ampliamente, sin intentar mencionar las excepciones a las reglas generales. Estas excepciones constituyen un estudio fascinante para el especialista, pero deben ser omitidas en un tratamiento general.

Los colorantes sintéticos se llaman comúnmente "colorantes del alquitrán de hulla", y aún hoy, cien años después del descubrimiento de la "malveína" por W. H. Perkin, que fué el primer colorante sintético, es correcto decir, en un sentido amplio, que el alquitrán de hulla constituye la fuente más importante de materias primas orgánicas para esta industria.

Primarios: Durante el proceso de calentamiento del carbón en un recipiente cerrado para producir gas de hulla se obtienen como subproductos coque, amoníaco y alquitrán de hulla. Por destilación del alquitrán de hulla y separación física de los destilados se obtiene una gran variedad de sustancias, de las cuales aproximadamente una docena constituyen las materias primas para la industria de los colorantes. Son de estructura más bien sencilla y se conocen con el nombre de "primarios":

Hidrocarburos: Benceno, tolueno, xileno, naftaleno y antraceno.

¹ Agradecemos al Dr. J. Brioux la recomendación de publicar el presente artículo, como asimismo a la división Anilinas de Industrias Químicas Argentinas "Duperial" la autorización para efectuarla.

² Traducción abreviada de *An Outline of the Chemistry and Technology of the Dyestuffs Industry*, I. C. I., Dyestuffs Division, 1953, realizada por R. Knowles.

Fenoles: Fenol, orto-cresol, meta-cresol, para-cresol.

Sustancias nitrogenadas: Carbazol.

Se podría definir a los primarios como las materias primas orgánicas que la industria de los colorantes obtiene de la industria de la destilación del alquitrán de hulla. Hay que notar que la cantidad de un primario obtenible en la destilación del alquitrán puede ser mucho menor que las necesidades corrientes de otras industrias. Tal es el caso del fenol, y en período de guerra, del tolueno. Las diferencias son compensadas por síntesis.

Intermediarios: A partir de los primarios se producen por reacciones químicas varios centenares de compuestos más complejos, que se denominan "intermediarios". Los intermediarios, como su nombre implica, constituyen etapas parciales en la producción de los colorantes, presentando las tres clases: primarios, intermediarios y colorantes; complejidad molecular creciente. Aunque los procesos involucrados en producir todo el rango de intermediarios comerciales alcanzan a varios cientos, se los puede considerar como permutaciones de unos pocos procesos unitarios. Los detalles son diferentes en cada caso, y el orden en que se aplican los procesos unitarios se altera para obtener la estructura molecular deseada, pero en esencia la compleja tecnología de la manufactura de intermediarios se puede descomponer en unos pocos procesos unitarios, de los cuales los más importantes son los siguientes:

Procesos unitarios	Agentes comúnmente empleados
Oxidación	Oxígeno atmosférico, ácido nítrico, dicromatos, dióxido de manganeso, hipoclorito de sodio.
Nitración	Ácido nítrico, mezclas nítrico-sulfúricas.
Reducción	Limaduras de hierro, hidrógeno gaseoso, sulfuro de sodio.
Hidrólisis	Soda cáustica, ácido sulfúrico dil., vapor de agua.

Fusión alcalina	Soda cáustica, potasa.
Sulfonación	Acido sulfúrico, ácido clorosulfónico, <i>oleum</i> .
Carboxilación	Dióxido de carbono.
Cloración	Cloro.
Bromación	Bromo.
Amidación	Amoníaco.

Como ejemplo se citan los pasos de la producción de tres intermediarios importantes, que incluyen una buena variedad de procesos unitarios; las reacciones secundarias se omiten.

1. BENCENO

↓ Cloración con cloro

MONOCLOROBENCENO

↓ Sulfonación con ácido sulfúrico

ACIDO P-CLORO-BENCENOSULFONICO

↓ Nitración (con mezcla sulfo-nítrica)

ACIDO O-CLORO-NITROBENCENO-P-SULFONICO

↓ Hidrólisis (álcali diluido)

ACIDO O-NITROFENOL-P-SULFONICO

↓ Reducción (con hierro y ácido, o con sulfuro de sodio)

ACIDO O-AMINO-FENOL-P-SULFONICO: Empleado principalmente en la producción de colorantes negros para lana.

2. NAFTALENO

↓ Sulfonación (con ácido sulfúrico)

ACIDO β -NAFTALENSULFONICO

↓ Fusión alcalina (con soda cáustica)

β -NAFTOL

↓ Carboxilación (con anhídrido carbónico).

ACIDO β -HIDROXI-NAFTOICO: Intermediario usado en la producción de pigmentos, principalmente rojos, y para los azoicos (Brentoles I. C. I.) y por el tintorero como "revelador" en la producción de azules y negros sobre el rayón al acetato.

3. ANTRACENO

↓ Oxidación (con ácido nítrico o dicromato)

ANTRAQUINONA

↓ Sulfonación (con *oleum*, óxido de mercurio como catalizador)

ACIDO ANTRAQUINON-1-SULFONICO

↓ Amidación (con amoníaco)

1-AMINO ANTRAQUINONA

Sulfonación (con ácido cloro-sulfónico)

ACIDO-1-AMINO-ANTRAQUINON-2-SULFONICO

↓ Bromación (con bromo)

ACIDO-4-BROMO-1-AMINO-ANTRAQUINON-2-SULFONICO: Intermediario empleado en la producción de los más bellos y durables teñidos para lanas, principalmente azules.

La palabra "intermediario" se aplica en la industria a todo compuesto preparado en cualquier etapa de una secuencia de reacciones que conducen a los "últimos intermediarios", que a su vez forman los colorantes. Así en los ejemplos citados: el monoclorobenceno, el ácido naftalen-sulfónico y la antraquinona, primeros compuestos formados en cada secuencia, se llaman intermediarios, aunque todos requieren nuevas reacciones para llegar a los "últimos intermediarios". Estos compuestos conducen directamente a los colorantes, tienen un alto grado de reactividad química, pues contienen en sus moléculas grupos reactivos entre los cuales los más comunes y útiles son los grupos amino y los grupos hidroxilos.

Refiriéndonos al primer ejemplo arriba citado, se puede afirmar que los cuatro compuestos intermediarios entre la materia prima, benceno, y el producto final, ácido o-amino fenol-p-sulfónico, no toman parte en la formación de un colorante; pero el ácido o-amino-fenol-p-sulfónico posee los dos grupos reactivos mencionados, y por dos reacciones simples produce un colorante. Este intermediario posee además un grupo sulfonilo, cuya presencia confiere al intermediario y al colorante que de él se produce, las propiedades de afinidad para fibras animales, como ser la lana, y de ser fácilmente soluble en agua.

Los tres ejemplos citados pueden hacer pensar al lector que la tecnología de los intermediarios es sencilla. Pero si observamos los compuestos de la serie del naftaleno, correspondiente al ácido o-amino-fenol-p-sulfónico de la serie del benceno, vemos un cuadro muy distinto, y algunas ramificaciones de la tecnología son aparentes.

El naftaleno tiene ocho posiciones donde introducir grupos amino, hidroxilos y sulfonilos. Las permutaciones posibles de estos tres sustituyentes distintos, distribuidos en estas ocho posiciones, son 84. Este es el número de ácidos amino naftol-monosulfónicos teóricamente posibles. Se han preparado 50, pero sólo cuatro tienen importancia técnica.

ACIDO 1-AMINO-2-NAFTOL-4-SULFONICO (Acido 1:2:4): empleado principalmente en la producción de colorantes azules y negros para lana, empleados en el proceso de "Mordentado al Cromo".

ACIDO 1-AMINO-8-NAFTOL-4-SULFONICO (Acido S): Para colorantes azules y negros para algodón.

ACIDO 2-AMINO-5-NAFTOL-7-SULFONICO (Acido J): Base de los modernos colorantes directos para algodón, resistentes a la luz.

ACIDO 2-AMINO-3-NAFTOL-6-SULFONICO (Acido Gama) :

Empleado en la producción de colorantes azules, marrones y negros para algodón y lana.

La tecnología de los intermediarios derivados del benceno y naftaleno tiene mucho en común, de modo que frecuentemente se reúnen en una sola unidad de producción. Pero la tecnología de los intermediarios derivados del antraceno es distinta. En primer lugar, los intermediarios no se producen directamente del antraceno, sino de la antraquinona. Se los conoce como "intermediarios antraquinónicos" o "intermediarios de la serie de la antraquinona".

En la antraquinona hay ocho posiciones sustituibles por NH_2 , $-\text{OH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, etc. El número de posibles permutaciones es también 84. Debido a su mayor complejidad molecular y a la influencia de los grupos carbonilos, estos intermediarios tienen puntos de fusión más elevados y menor solubilidad que los de la serie bencénica o naftalénica. Las reacciones de esta serie se realizan por lo general en solventes de alto punto de ebullición, como nitrobenceno o o-diclorobenceno, mientras que para la serie bencénica o naftalénica se emplea alcohol etílico o frecuentemente agua.

La diferencia más notable entre los intermediarios antraquinónicos y los bencénicos o naftalénicos es que los primeros poseen color:

Los intermediarios coloreados en la serie del benceno o naftaleno son escasos; en cambio, en la serie de la antraquinona son numerosos, deben su color a la presencia de los dos grupos cetónicos en la molécula. Hasta 1920 esta diferencia interesante no tuvo importancia comercial. Al producirse el advenimiento del rayón al acetato, adquirió gran importancia, pues suministró a la industria una admirable solución al problema de producir colorantes para esta fibra.

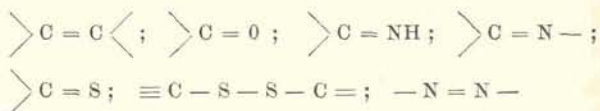
ESBOZO DE LA QUIMICA DE LOS COLORANTES SINTETICOS

Un colorante puede definirse como un conjunto coloreado soluble en agua que posee una afinidad natural para alguna de las fibras textiles. Por afinidad entendemos que una solución del compuesto en agua tiene la propiedad de "teñir" la fibra y que el teñido obtenido posee un grado razonable de resistencia al lavado. Estas definiciones son simples, pero tienen carácter general. Las excepciones principales se mencionarán más adelante.

La solubilidad en agua se obtiene introduciendo a la molécula del colorante, generalmente en alguno de los intermediarios, un grupo sulfonilo, que forma una sal soluble en agua por tratamiento con un álcali, como la soda cáustica. Como alternativa se puede introducir un grupo amino ($-\text{NH}_2$) básico, o un derivado de éste, que forme una sal soluble en agua por tratamiento con un ácido, por ejemplo HCl . De modo que los colorantes textiles son generalmente sales de sodio de ácidos sulfónicos coloreados, o clorhidratos de bases coloreadas.

Las excepciones son los "colorantes a la cuba" y "colorantes al azufre", que se tratarán luego.

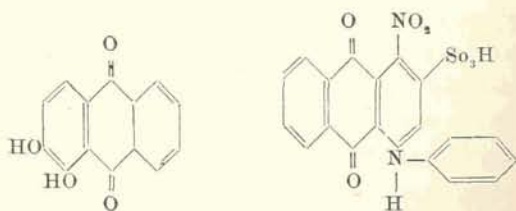
Los compuestos coloreados se producen por introducción de unos pocos grupos que confieren color a la estructura de un hidrocarburo incoloro. Los principales son:



Por ejemplo, el antraceno es incoloro; por introducción de dos grupos carbonilos obtenemos la antraquinona, que es amarillo pálido pero no es un colorante.

Estas estructuras —coloreadas pero sin propiedades tintóreas— se conocen como *cromógenos*, y los grupos, como *cromofóricos* o *cromóforos*.

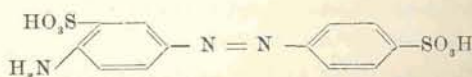
Para transformar la antraquinona en un colorante se introducen nuevos sustituyentes en la estructura, por ejemplo:



1 : 2 Dihidroxi antraquinona
(Alizarina)

Azul ultra B Solway

Análogamente, el azobenceno es otro cromógeno, pues es un compuesto coloreado sin propiedades tintóreas; en cambio, el ácido aminoazobenceno disulfónico es un colorante amarillo para lana (amarillo ácido G).



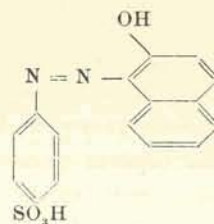
Examinemos brevemente cada una de las principales clases químicas de los colorantes. Hasta

el presente se han usado 3.500 colorantes distintos en la industria.

Colorantes azoicos: Es la clase más numerosa de colorantes, comprendiendo aproximadamente la mitad del número total que se producen. Provee colorantes en todos los tonos, para todas las fibras, naturales y sintéticas. Hasta el año 1910 se podía considerar a los azoicos como los caballos de batalla de la industria; eran fáciles de producir y por ende, baratos; fáciles de aplicar y de muy diversos tonos; pero no proveían los tonos más brillantes, ni el más alto grado de resistencia a la luz o al lavado. La inventiva de los químicos fué creando desde entonces colorantes azoicos de resistencia a la luz y al lavado muy mejorada.

Todos los colorantes azoicos se producen por una secuencia de dos reacciones generales; la primera de las cuales fué descubierta por Peter Griess en 1858. En ésta, una amina aromática, p. ej. anilina, se trata con nitrito de sodio y un ácido (HCl) para formar un compuesto diazoico, p. ej. cloruro de benceno diazonio. Todas las aminas aromáticas dan diazo compuestos de este modo. Los diazo compuestos son inestables y altamente reactivos; generalmente se preparan en solución acuosa y se aplican como tal. Sólo en casos excepcionales se aísla el diazo compuesto y maneja al estado sólido.

La propiedad más notable de los diazo compuestos es la facilidad con que se combinan con los fenoles en solución alcalina; reacción llamada "copulación" (descubierta en 1870) y de la que resulta la formación de un colorante azoico. Así de la anilina diazotada y combinada con el fenol, se obtiene el para-hidroxiazobenceno. Esta es una sustancia amarilla insoluble en agua, sin importancia técnica. Pero un compuesto relacionado, obtenido por copulación del diazobenceno con el β -naftol, es una sustancia anaranjada empleada comercialmente con el nombre de "aceite naranja", para colorear aceites y barnices al alcohol. Por sulfonación de la anilina se obtiene ácido sulfanílico, que por diazotación y copulación con β -naftol forma una sustancia anaranjada soluble en agua, llamada "naranja II" (naranja de naftaleno GS), empleada en teñir lana. El naranja II difiere del aceite naranja en que tiene un grupo sulfonilo en la molécula; este grupo convierte a un pigmento para barnices, insoluble en agua, en un colorante soluble en agua para lana.



Naranja naftaleno G. S.

Aparte de copularse con fenoles, los diazo compuestos se pueden copular con aminas aromáticas; en este caso la copulación se realiza en medio débilmente ácido. Los compuestos formados son los "aminoazo compuestos". Algunos se emplean para colorear aceites, barnices y ceras; otros para teñir rayón al acetato y nylon. Se pueden diazotar y copular con otras aminas o fenoles para dar compuestos que contienen dos grupos azo. Dichos compuestos reciben el nombre de "bis-azo compuestos". Si el bis-azo compuesto contiene un amino-grupo, una nueva diazotación y copulación conduce a un "tris-azo compuesto", y así la cadena de azo grupos repetidos puede extenderse. Al aumentar el número de azo grupos, el tono del colorante se intensifica a través de la serie: amarillo, naranja, rojo, violeta, azul, verde. La propiedad de teñir algodón se alcanza con dos o más grupos azo en una misma molécula. Los colorantes monoazoicos, los más simples de esta clase, encuentran su principal uso en el teñido de la lana y en la producción de pigmentos.

Colorantes antraquinónicos: Un miembro de esta clase, la alizarina, se conoce y emplea desde tiempo remoto. Se encuentra en una raíz, de donde se extraía para teñir; con esta excepción, los colorantes antraquinónicos datan del comienzo del siglo y son relativamente nuevos. Se han impuesto rápidamente como los más valiosos de los colorantes sintéticos. Son los más difíciles de producir, y por ello los más caros. Se distinguen por su gran resistencia a la luz y al lavado.

Los miembros más simples de esta clase se emplean para teñir rayón al acetato y nylon, y los miembros sulfonados simples (solubles en H_2O) son los mejores colorantes, por su resistencia, para teñir lana. Cabría mencionar que los colorantes azoicos y antraquinónicos son hasta cierto punto complementarios; cada clase contribuye a edificar una línea completa de colorantes resistentes a la luz, por lo menos para rayón al acetato y lana. Generalmente los azoicos proveen los miembros amarillos, anaranjados y rojos de una línea; y los antraquinónicos los violeta y azules. Los verdes,

marrones y negros se obtienen generalmente por mezcla. Es interesante que el verde, el color más común en la naturaleza, es el más difícil de obtener con un colorante homogéneo, es decir, con un colorante que sea una especie química y no una mezcla.

Aunque deliberadamente se ha omitido la discusión de la química de los colorantes antraquinónicos, hay un capítulo de ella que debe mencionarse: la química de los colorantes a la cuba.

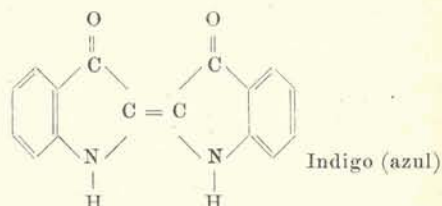
Son comercialmente importantes y constituyen una excepción a la regla de que un colorante es la sal de un ácido sulfónico coloreado o de una base coloreada. Por "colorante a la cuba" se entiende una materia colorante insoluble en agua, que por reducción se convierte en un "leuco compuesto" soluble en álcalis; en tal solución, llamada "cuba", se realiza el teñido. Al extraer el material teñido del baño, generalmente algodón, y exponerlo al aire, tiene lugar una oxidación, precipitando el colorante insoluble sobre la fibra.

La cuba puede o no, ser coloreada. Los "colorantes a la cuba" deben a la presencia en la molécula de grupos cetónicos su insolubilidad en H_2O , su fácil reducción en medio alcalino a un leuco compuesto soluble que posee afinidad para el algodón, y su fácil oxidación sobre la fibra para regenerar el colorante original. Están presentes dos o más de estos grupos; la reducción los convierte en grupos hidroxilos que forman sales solubles con los álcalis.

Los colorantes a la cuba derivados de la antraquinona cubren todo el rango de tonos, desde el amarillo al verde; se emplean casi exclusivamente para algodón y fibras celulósicas relacionadas como el rayón viscoso. Son los colorantes más resistentes conocidos. También son los más caros.

Estos colorantes han dado lugar al descubrimiento de la reacción de Soledon. Las formas reducidas de los colorantes a la cuba son muy inestables; se han hecho muchos intentos para fijarlos y simplificar así el teñido. Lo consiguieron los químicos de la Scottish Dyes Ltd., firma hoy integrada a la Imperial Chemical Industries. Son ésteres sulfúricos de leuco compuestos de colorantes a la cuba, solubles en agua; contienen el grupo $-O.SO_3H$. Pueden manejarse y transportarse como polvos secos estables y se aplican por un proceso simple de teñido que involucra sólo el uso de un agente oxidante ácido. Son especialmente importantes para estampado de algodón y para producir tonos pálidos por teñido.

Colorantes a la cuba indigoides: Esta clase, relativamente pequeña, tiene una historia interesante. Un miembro de ella, el "6-6'-dibromoindigo", es idéntico a la Púrpura Imperial de Roma, que los romanos obtenían de un molusco. La sustancia madre de la clase, el índigo, se extraía de vegetales siglos antes de la aparición de los colorantes sintéticos, y el índigo natural constituyó un ramo comercial importante hasta ser desplazado por el sintético en los últimos años del siglo XIX. Los otros colorantes del grupo fueron introducidos en el presente siglo. Como en los colorantes antraquinónicos a la cuba, los colorantes a la cuba indigoides contienen en la molécula dos ceto grupos reducibles.



Cuando se introducen dos átomos de bromo en esta estructura, en los correspondientes átomos de carbono, resulta la Púrpura Imperial, colorante clásico que ya no posee importancia comercial. Cuando se insertan cuatro átomos de bromo, resulta un rojo azulado bastante importante, que difiere del índigo en tono y propiedades.

Sustituyendo por dos átomos de azufre los dos imino grupos del índigo se obtiene el "tioíndigo rojo", que con sus derivados da una serie de anaranjados y rosas a la cuba. Se emplea principalmente en el estampado de algodón. Seleccionando los intermediarios se pueden preparar colorantes a la cuba donde una mitad de la molécula es del tipo indigoide (nitrogenada), mientras que la otra es tioindigoide (sulfurada). Estos híbridos son violetas.

Colorantes básicos: Fueron los primeros colorantes sintéticos. La "malveína" de Perkin, descubierta en 1856, pertenece a esta clase. El descubrimiento de Perkin, que marcó una época, desencadenó un aluvión de investigaciones similares, apareciendo pronto otros colorantes básicos: la "magenta" (rojo-azulado), el "azul de Lyon", el "violeta de metilo" y la "safranina" (rojo) entre ellos. Todos se conocían en 1861. En este período de sólo cinco años Peter Griess ya había descubierto la diazotación. Poco después aparecieron los "verdes de malaquita" y los "azules Victoria".

Omitiendo la variada y complicada química de estos colorantes básicos se puede decir que como clase se distinguen por su extraordinario brillo de tono y por el rango completo de colores, desde el amarillo al verde, aunque son pobres, en general, en resistencia a la luz. Las soluciones de colorantes básicos tiñen la lana y el algodón, pero hoy día no se emplean para ello. No tienen afinidad con el algodón; sólo pueden teñirlo si se trata primeramente la fibra con una mezcla de ácido tánico y tartrato emético, proceso introducido por Perkin y conocido como "mordentado", que aún hoy está en uso. Se emplean mucho para teñir papel. Sus bases insolubles en agua se usan para papel carbónico y en la guerra para señales de humo coloreadas.

El ácido tánico fija los colorantes básicos al algodón por formación de una sal insoluble. Si se mezclan soluciones de ácido tánico y un colorante básico se separa un precipitado brillantemente coloreado, que se puede emplear como pigmento; los pigmentos formados con ácido tánico tienen un grado moderado de resistencia a la luz. En 1913 la Compañía Badische hizo el importante descubrimiento de que un pequeño grupo de ácidos complejos conteniendo fósforo y molibdeno, o fósforo y tungsteno, o mejor aún los tres elementos, dan con los colorantes básicos pigmentos que poseen el brillo de los pigmentos de ácido tánico, pero son más resistentes a la luz. Se venden bajo el nombre de "pigmentos Fastel". Su producción constituye aún hoy uno de los principales usos de los colorantes básicos.

Para terminar se debe mencionar los colorantes sulfonados, pertenecientes a la misma clase química. Estos son colorantes ácidos para lana y en general tienen las mismas propiedades tintóreas que los básicos, combinando gran brillo con moderada resistencia a la luz. Algunos son: el "azul soluble" (primero de los colorantes ácidos para lana); los "azules patentados", los "azules para lanas resistentes", los "verdes lissamina" y los "violetas ácidos resistentes". Con algunas excepciones se preparan a partir de los intermediarios sulfonados y no por sulfonación directa de los colorantes básicos.

Colorantes al azufre: Son únicos como clase en un aspecto; aún hoy, casi 80 años después del descubrimiento del primer miembro, sabemos poco de su estructura química. Se producen calentando intermediarios seleccionados con azufre, o con so-

luciones de azufre en sulfuro de sodio. Todos contienen azufre en la molécula y son insolubles en agua, pero solubles en solución de sulfuro de sodio. Recientemente la I. C. I. ha puesto en el mercado una serie de colorantes al azufre solubles en agua que ofrecen ventajas especiales en el teñido. Las soluciones de colorantes al azufre en sulfuro generalmente se comportan como los leuco compuestos de los colorantes a la cuba; la mayoría tiñe el algodón en esta forma leuco y al extraer el tejido teñido y exponerlo al aire se reforma el colorante original insoluble en agua por oxidación sobre la fibra. Estos teñidos tienen alta resistencia al lavado.

Los intermediarios usados para la fabricación de colorantes al azufre son simples en estructura y relativamente baratos, por ejemplo dinitrofenol, ácido pícrico, m-toluilendiamina, bencidina, difenilamina y fenol. El proceso de sulfurización es directo y necesita poca instalación; por ende los colorantes al azufre son baratos y tienen gran importancia en el mercado. Los "negros al azufre" representan 14 % en peso del total del mercado mundial comparado con 4 % para el índigo, que es el competidor más cercano.

Los colorantes al azufre se usan sólo para teñir algodón y otras fibras celulósicas. Los tonos producidos son opacos, no hay un verdadero rojo pero sí todos los demás tonos del amarillo al verde. Los negros y azules son los más importantes técnicamente.

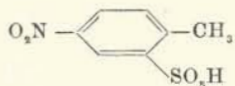
Otras clases de colorantes textiles. — Debemos incluir dos grupos no incluídos en las clases mencionadas.

Azules Hydron. — Constituyen un grupo pequeño. Fueron inventados por la Cía. Cassella (1909). Su materia prima es el carbazol.

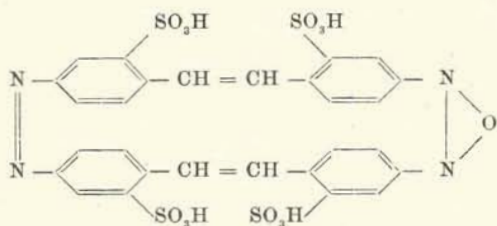
Por condensación de éste con p-nitrosfenol en ácido sulfúrico se obtiene un producto que por calentamiento con polisulfuro de sodio (proceso usual para los colorantes al azufre) produce colorantes azules. Tienen el comportamiento tintóreo de los colorantes a la cuba. Son fácilmente solubles en hidrosulfito alcalino y la "cuba" tiñe el algodón. Los comerciales son los "Azul Hydron" R, B, G y otros. Debido a su resistencia al lavado, al cloro y a la luz tienen considerable importancia. El "Azul Hydron" R es un producto competidor del índigo.

Productos de condensación azo-estilbeno.— Los colorantes azoicos mencionados previamente son fabricados por diazotación y copulación. Los productos de condensación tipo azo-estilbeno y colorantes asociados se producen por procesos empíricos.

El intermediario es el ácido p-nitrotoluen-o-sulfónico.



En este compuesto el grupo metilo es mucho más reactivo que en general, debido al efecto mesomérico del grupo nitro en la posición para. Por calentamiento con soda cáustica reaccionan el nitro y el metilo formándose un producto coloreado de la siguiente estructura:



El nitro grupo se ha reducido y el oxígeno cedido al final de la molécula, ha oxidado el CH_3 del otro extremo, eliminando dos átomos de hidrógeno. La molécula resultante es una estructura compacta y anular sin grupos adicionados. Todo esto contribuye a la estabilidad química y el producto es un colorante amarillo para algodón de buena resistencia a la luz.

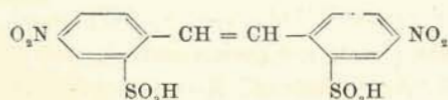
Trabajos recientes de la I. G. indican que la fórmula citada no es totalmente correcta.

Se han hecho muchas variaciones sobre este proceso de fabricación tipo. En algunos procesos, se agregan reductores como glucosa a la soda cáustica, para obtener formas más reducidas, más rojas, en las cuales el grupo oxiazol se

reemplaza por el azo grupo $-\text{N}=\text{N}-$.

En otros el producto de la reducción cáustica es sometido a una oxidación suave, para obtener tonos más puros de amarillo y mejor resistencia a la luz.

A veces se emplea el ácido dinitro estilben disulfónico



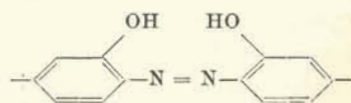
como materia prima en vez del ácido p-nitrotoluen-o-sulfónico. Se pueden agregar a la mezcla cáustica aminas aromáticas o compuestos amino-azoicos. Estos producen tonos más intensos, naranjas, marrones y hasta rojos que poseen buena resistencia a la luz.

Posteriores progresos en este grupo, iniciado por la I. G. y algunas compañías suizas, han extendido el rango de tonos al marrón oscuro, aceituna, y gris. Algunos de los mejores colorantes resistentes a la luz para algodón han surgido del trabajo de este grupo de compañías.

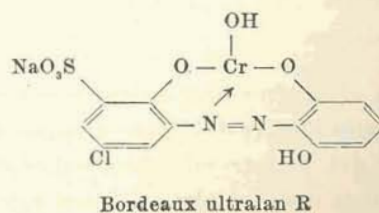
Colorantes conteniendo metales.— El uso de sales metálicas en conjunción con colorantes orgánicos es muy importante. El cromo, por ejemplo, es muy usado con colorantes de lana para aumentar la resistencia durante la operación de tejido; el cobre con colorantes de algodón mejora la resistencia a la luz; el metal entra en íntima combinación con el colorante. Esta combinación puede producirse sobre la fibra, ya sea durante el proceso de teñido o como paso separado después de dicho proceso. También se puede preparar el complejo metálico y aplicarlo a la fibra.

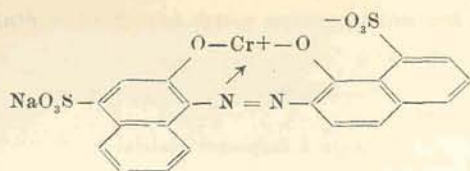
En este punto consideraremos solamente a los colorantes que contienen metales; el teñido con la ayuda de sales metálicas cabe más bien en otro capítulo.

Colorantes ultralan.— Los colorantes ultralan contienen cromo en la molécula. Derivan de los colorantes monoazoicos que contienen en la molécula dos grupos hidroxilo colocados en posiciones que confieren al colorante la propiedad de combinarse con el cromo. La siguiente estructura es la parte esencial de la molécula:



El resto de la molécula puede variar de acuerdo al tono buscado. Ejemplos típicos son:





Azul ultralan 2G

Los colores ultralan usados para teñir lana, son colorantes que poseen una buena combinación de resistencia a la luz y al lavado.

Colorantes conteniendo cobre. — Muchos colorantes azoicos directos tienen la propiedad de combinarse con el cobre. Les es conferida por los dos grupos hidroxilos en las posiciones indicadas en el esqueleto de los colores Ultralan. Estos colorantes están entre los más resistentes a la luz de los colorantes para algodón.

Pigmentos orgánicos. — Esta corta revista de la química de colorantes sintéticos concluye con una referencia a los pigmentos orgánicos. Los pigmentos son materias colorantes insolubles en el medio en el cual se emplean. Se emplean comúnmente para pinturas al agua y al aceite, en tintas litográficas, terminados de automóviles, esmaltes de horneado y para colorear plásticos, incluyendo la goma. Casi sin excepción estos materiales requieren colorantes de gran resistencia a la luz. Las otras necesidades varían de acuerdo con el uso particular; por ejemplo para las pinturas al agua deben resistir a los álcalis, para las pinturas al aceite se precisa alta opacidad; para tintas litográficas, las propiedades especiales deben balancearse de modo que den el verdadero color en el impreso; para algunos procesos litográficos la tinta debe ser transparente y para otros opaca; para los esmaltes de horneado el pigmento no debe variar de tono durante el horneado y los pigmentos para plásticos y goma deben ser estables bajo las condiciones de manufactura de estos materiales.

Los pigmentos de importancia comercial pertenecen en su mayoría al grupo azoico; generalmente contienen un solo grupo azo y cubren la mayoría de los tonos amarillos, naranjas, rojos y rojo-azulados. Hay dos tipos, uno sin grupos solubilizantes en agua y otro que contienen estos grupos: sulfonilos o carboxilos. Si hay un grupo solubilizante se presenta el producto como sal insoluble, generalmente de calcio, bario, manganeso o aluminio. Los pigmentos concentrados de ambos tipos se llaman "Toners".

Para necesidades de tono no llenadas satisfac-

toriamente por los pigmentos azoicos se recurre a las otras clases. El índigo y otros colorantes a la cuba encuentran un uso limitado como pigmentos. También los colorantes básicos en forma de sales Fastel (mencionadas anteriormente) tienen usos especializados. Las sales insolubles de los colorantes básicos son empleadas ocasionalmente.

El negro de humo, una forma elemental de carbono, es el pigmento negro más empleado; el dióxido de titanio y el albayalde son los blancos más comunes. No se considera a estos pigmentos de amplio consumo parte de la industria de los colorantes. Durante muchos años fué imposible para los químicos producir azules y verdes orgánicos resistentes. El problema fué resuelto por un grupo de químicos que hasta entonces no habían tenido relación con los pigmentos. Los químicos de la Scottish Dyes Ltd., ocupados en el desarrollo de colorantes para tejidos, trataron de encontrar por qué uno de sus intermediarios que debía ser blanco, era a veces incoloro. Se aisló una sustancia verde opaco, conteniendo hierro que resultó ser miembro de una nueva familia de sustancias coloreadas.

La estructura molecular fué determinada por el Dr. R. P. Linstead, del Royal College of Science Londres; y una vez conocida, prosiguió rápidamente por la preparación de otros derivados. Se llamó "ftalocianinas" a la familia de compuestos; el compuesto de cobre, ftalocianina cúprica, resultó ser un pigmento azul de notable brillo y resistencia. En 1935 llegó al mercado por I. C. I. con el nombre de "Azul Monastral" B resistente. Tomando la ftalocianina cúprica como base se la sometió a variadas reacciones para producir derivados; tres de ellos han alcanzado considerable importancia comercial. Por introducción de un gran número de átomos de cloro en la molécula (aproximadamente 15), resultó un pigmento verde brillante comparable en resistencia al azul original. Se vende bajo el nombre de Verde G Monastral Resistente. Por otras reacciones más complicadas, dirigidas a la preparación de colorantes textiles de la clase de las ftalocianinas, se han obtenido el "Verde Ultra BS Thionol", el verde al azufre más brillante y resistente que se ha producido y el "Azul Alciano 8G", un bello azul turquesa usado en el estampado del algodón.

Las ftalocianinas representan los más recientes avances en el campo de los pigmentos. Debemos concluir no obstante mencionando algunos pig-

mentos muy antiguos que aún tienen importancia comercial. Con el nombre de "Madder" se comercializa un complejo de aluminio de la alizarina (1:2-dihidroxiantraquinona) que es un pigmento rojo. La industria de los colorantes todavía usa compuestos inorgánicos como pigmentos importantes. Los óxidos de hierro son muy usados, especialmente para marrones; algunos son naturales pero los más brillantes y el amarillo de óxido de hierro son productos de la industria química.

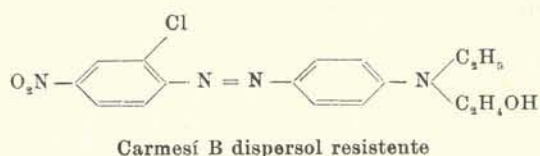
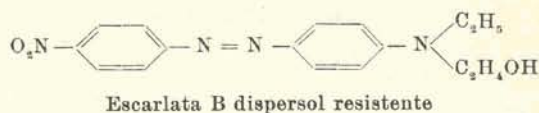
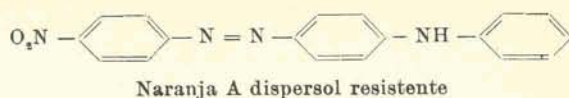
Los azules más usados son los ferrocianuros llamados "Azules de Prusia"; los cromatos de plomo tienen gran importancia, y se venden en varios tonos de amarillo bajo la denominación de "Amarillos de Cromo". Se producen verdes muy usados y baratos, mezclando Amarillos de Cromo con Azules de Prusia; son los "Verdes de Cromo" o "Verdes de Brunswick".

Constitución y propiedades. — El aspecto más interesante de la vida de un químico dedicado a la investigación y desarrollo de colorantes es que está siempre preparando productos hermosos y estudiando la relación entre sus propiedades y estructura. Los pioneros no tenían reglas de guía; tenían que preparar algo y después averiguar sus posibles aplicaciones. Poco a poco se acumularon conocimientos y crearon ciertas reglas. El progreso consiste en el estudio de variaciones sobre las estructuras conocidas. Hoy día un químico puede predecir sobre el papel, las propiedades de un colorante desconocido: color, fibras que teñirá y resistencia al lavado; pero no puede predecir el brillo ni la resistencia a la luz. Precisamente las propiedades que van a determinar el valor comercial del colorante, sólo se pueden determinar experimentalmente.

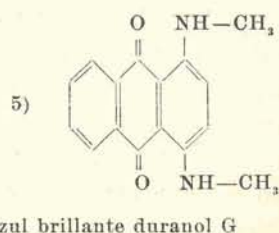
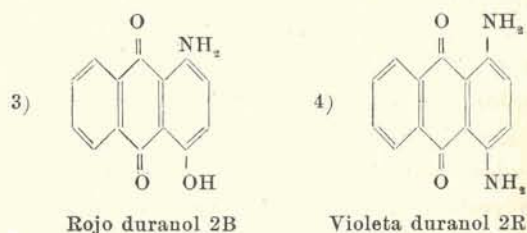
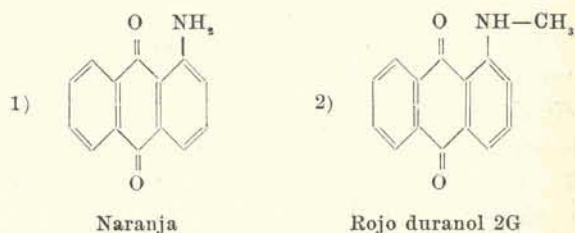
De vez en cuando, por casualidad, se encuentra un campo nuevo; por ejemplo, en 1901, la preparación del Azul de Indantreno por R. Bohn, el primero de los colorantes a la cuba derivado de la antraquinona; en 1906 el primer colorante a la cuba tioindigoide por P. Freilander, y en 1930 el descubrimiento de los pigmentos de ftalocianina.

Será de interés, mostrar con algunos ejemplos, las relaciones entre estructura y propiedades. Estos ejemplos ilustran cómo varían las propiedades por cambio de naturaleza y posición de los grupos sustituyentes de la molécula.

Colorantes monoazoicos para rayón al acetato:



Colorantes antraquinónicos para rayón al acetato (colores duranol de I. C. I.)



Colorantes básicos polimetínicos.—Muestran una hermosa gradación de propiedades con el cambio de estructura. Se pueden representar por la fórmula general $R-(CH=CH)_n-CH=R$, donde R es una estructura anular conteniendo nitrógeno (el cual no necesita ser detallado, pues permanece invariable en toda la serie); n es igual a 0, 1, 2 ó 3.

Cuando $n=0$ el color es amarillo brillante, persistente a la luz.

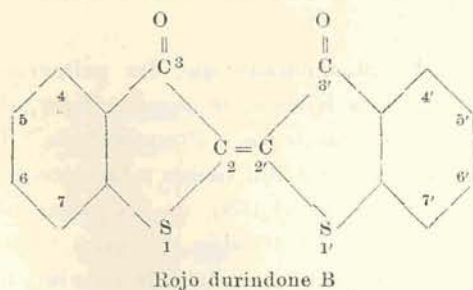
Cuando $n=1$ el color es rojo brillante.

Cuando $n = 2$ el color es azul brillante, no suficientemente resistente a la luz para tener valor comercial.

Cuando $n = 3$ el color es verde, fugaz a la luz.

En esta serie el tono se intensifica y la resistencia a la luz disminuye al crecer la longitud de la cadena $-\text{CH}=\text{CH}-$.

Colorantes a la cuba tioindigoides.—En esta serie se encuentran los ejemplos más interesantes de cambio de tono con el cambio de posición del grupo sustituyente en la molécula. El tioindigo tiene la fórmula: con la numeración indicada.



El efecto sobre el tono de grupos simples en distintas posiciones es el siguiente:

- OC_2H_5 en 6 y 6', Naranja (Naranja Durindone R)
- OC_2H_5 en 5 y 5', Violeta
- NH_2 en 6 y 6', Marrón
- NH_2 en 5 y 5', Violeta
- CH_3 en 4 y 4', y —Cl en 6 y 6', Rosa
(Rosa Durindone F. F.)
- CH_3 en 7 y 7', y —Cl en 6 y 6', Violeta
(Rojo Durindone 3B)

Resultado de la “alquilación” de un grupo hidroxilo.—La “alquilación” se refiere al proceso de reemplazar el H de un hidroxilo o de un amino grupo por un metilo o etilo, u otro radical alquilo de peso mayor. El resultado es notable y de importancia comercial, pues muy a menudo transforma un colorante inútil en otro de gran valor. Daremos dos ejemplos:

a) **Amarillo brillante:** Es un colorante azoico conteniendo dos hidroxilos, que derivan del hecho de que el fenol es uno de sus intermediarios. El “Amarillo Brillante” tiñe el algodón, pero no sirve, pues aun en contacto con álcalis diluïdos pasa al rojo; por ejemplo, con soda de lavar. Por etilación de dos hidroxilos, formándose dos grupos etoxilos en la molécula, se obtiene la “Crisofenina G”, un

colorante amarillo muy útil para algodón, no afectado por los álcalis.

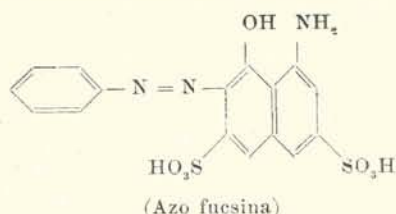
b) Aún más importante fué el descubrimiento de la Scottish Dyers Ltda. del producto resultante de alquilar dos hidroxilos en el derivado de la antraquinona llamado 16-17 dihidroxi-dibenzantrona. Esta sustancia tiñe el algodón por el proceso a la cuba, dando colores verdes que no tienen importancia, pues son sensibles a la atmósfera ácida que los cambia a violeta. Por alquilación de dos hidroxilos se obtienen verdes a la cuba, resistentes que han salido al mercado con el nombre de “Verdes Jade Caledón”. El “Verde Jade Caledón X” es el compuesto dimetoxilado, ha resultado el colorante antraquinónico a la cuba de mayor venta. Su descubrimiento en 1920 fué el descubrimiento más importante en el campo de colorantes sintéticos desde 1914.

Estructura de colorantes directos para algodón. Afinidad para algodón.—En las cinco secciones precedentes hemos dado ejemplos de la influencia de la estructura de un colorante sobre su tono o resistencia. La estructura también determina qué fibras teñirá y el grado de firmeza con el cual se fija sobre la fibra, es decir, la resistencia al lavado y otros tratamientos acuosos más drásticos. La palabra “afinidad” se emplea para denotar el grado de atracción entre colorante y fibra. Por ejemplo, al finalizar la operación de teñir el algodón, queda siempre en el baño una cierta cantidad de color no absorbido por la fibra; si el baño queda casi incoloro se dice que el colorante tiene “alta afinidad”; si queda una cantidad considerable de colorante se dice que tiene “afinidad pobre”. Se dice que el primero “agota bien”, y que el otro “agota mal” al baño.

El tema de la afinidad es de gran complejidad, y aun hoy proporciona amplio campo de discusión para los matemáticos, físicos, físico-químicos y químicos orgánicos. Algunos factores involucrados son: la composición de la fibra y su estructura física, vista al microscopio, al ultra microscopio y finalmente la estructura de las moléculas individuales de la fibra. También la estructura molecular del colorante, forma de la molécula, disposición de grupos reactivos, y el estado (grado de agregación) del colorante en la solución tintórea. No obstante esta complejidad, se pueden explicar los conceptos más importantes con algunos ejemplos sencillos.

El intermediario "Acido H", muy versátil, entra en casi 50 colorantes comerciales. Es el ácido 1-8 amino-naftol -3-6- disulfónico.

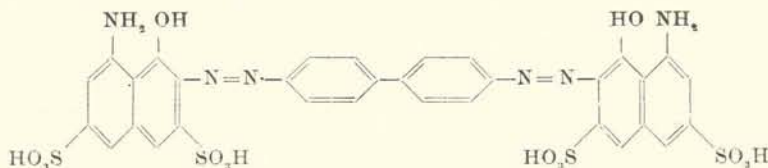
La anilina diazotada y copulada con el ácido H en solución alcalina da la "Azo Fucsina", que tiñe la lana y la seda de un color rojo azulado, muy inestable a la luz y de poco valor comercial, además tiene afinidad para el algodón.



La anilina empleada en la preparación de la "Azo Fucsina" está relacionada con otro importante intermediario, la bencidina, en la que entran dos moléculas de anilina unidas por una unión covalente. Es una "diamina" con dos grupos amino



diazotables. Si se diazotan ambos y luego se copula el diazoico con dos moléculas de Acido H obtenemos el "Azul Clorazol B":



Se ve que esta molécula es una especie de mellizo siamés, de dos moléculas de Azo Fucsina unidas entre sí, irrevocablemente, pues no existe agente capaz de romper la unión entre los anillos bencénicos. El "Azul Clorazol B" tiñe directamente el algodón sin mordiente; es un colorante técnicamente útil, de tono atractivo, y bastante resistente al lavado y a la luz. Por duplicación de la molécula de "Azo Fucsina" en la obtención de "Azul Clorazol B" han ocurrido dos cambios significativos: ha aparecido la afinidad para el algodón y el tono se ha intensificado de rojo azulado o azul puro.

El "Azul Clorazol B" es típico de una clase numerosa de colorantes directos para algodón, preparados a partir de la bencidina, o de los compuestos similares, tolidina y dianisidina. Su afinidad para el algodón se debe a la forma y tamaño de la molécula; ésta tiene doble longitud que la

de "Azo Fucsina" con estructura lineal (Rayos X). Los centros reactivos $-\text{CH}$ o $-\text{N}=\text{H}-$ están situados en la molécula a distancias que "calzan" con la posición de los centros reactivos de la molécula de algodón. El algodón posee una molécula larga lineal que contiene los centros reactivos, probablemente $-\text{OH}$, a intervalos definidos a lo largo de la cadena. La imagen que uno se forma del teñido del algodón es el de que las largas y rectilíneas moléculas del colorante se sitúan paralelamente a las largas moléculas de celulosa, actuando entonces las fuerzas de atracción entre los centros activos para extraer el colorante de la solución y fijarlo sobre la fibra más o menos firmemente, según el número de centros activos y otros factores.

Ya hemos mencionado que los primeros colorantes sintéticos básicos, se pueden fijar al algodón por pre-tratamiento o "mordentado" de éste con una mezcla de ácido tánico y tartrato emético. El descubrimiento, en 1884, de los primeros colorantes directos para algodón dió gran impulso al desarrollo de la industria. Este descubrimiento fué hecho independientemente y casi simultáneamente por dos hombres. Uno de ellos fué Peter Griess, padre de los colorantes azoicos; su colorante para

algodón no adquirió importancia comercial; el otro fué Böttiger, quien en el mismo año copuló la bencidina diazotada con ácido naftiónico y obtuvo el "Rojo Congo", el primero de los colorantes directos para algodón de importancia comercial, mantenida aún hoy.

Hay otras maneras de edificar las largas moléculas rectilíneas de colorantes para teñir algodón. Una de ellas es crear una cadena de intermediarios unidos por azo grupos repetidos.

Se denominan genéricamente colorantes "tris-azo". $\text{A}-\text{N}=\text{N}-\text{M}_2-\text{N}=\text{N}-\text{M}_2-\text{N}=\text{N}-\text{E}$ clase importante que contiene menos colores resistentes a la luz. En este tipo el intermediario final ("E") es frecuentemente el "Acido J" (Acido 2-Amino-5-Naftol-7-sulfónico) o un derivado simple de éste. Por alguna razón, aun oscura, el "Acido J" confiere afinidad para el algodón.

Es interesante señalar que muchas sustancias

incoloras poseen afinidad directa para el algodón, siempre que las moléculas tengan tamaño y forma necesarios. Algunas presentan fluorescencia, es decir, absorben radiación en el ultra-violeta y emiten parte de ella en el visible, que aparece bajo una lámpara ultra-violeta como radiación azul débil. Estas sustancias han adquirido importancia comercial recientemente, pues aplicadas en pequeñas cantidades a tejidos blancos los blanquean aun más; se llaman "agentes blanqueadores fluo-

centes" o "blanqueadores ópticos", y se venden bajo nombres comerciales diversos.

Se podría agregar mucho más al tema de "afinidad", pero mejor será considerar el proceso de teñido. Aun una breve revista del teñido explicará las razones por las cuales se han aplicado 3.500 colorantes diferentes en la industria. Se desconoce cuántos de ellos están actualmente en uso hoy, pero el número debe sobrepasar los 2.000.

(Concluirá en el próximo número).

Simposio sobre el Berilio

Se está preparando un simposio técnico que tiene por finalidad analizar a fondo con el concurso del mayor número posible de entidades y personas interesadas, el problema del berilio en la República Argentina.

La gran importancia que ha adquirido este elemento, en base a sus aplicaciones en el campo de la ingeniería nuclear, aleaciones livianas, aleaciones de alta resistencia a la fatiga, cerámicas especiales, etc., unido al hecho de que la Argentina es el segundo productor mundial de berilio, único mineral de berilio que se explota comercialmente, hacen resaltar la conveniencia de analizar y concretar las posibilidades de explotación, industrialización y mercado de nuestro país, que actualmente y salvo una pequeña fracción, exporta el mineral en bruto a los países que lo elaboran y distribuyen.

El simposio que cuenta con el patrocinio de la Comisión Nacional de Energía Atómica, Asociación Química Argentina, Instituto Nacional de Tecnología Industrial, Cámara Gremial de Industrias Químicas, Centro de Investigaciones Técnicas de las Fuerzas Armadas, Instituto Argentino de Racionalización de Materiales, Centro Argentino de

Ingenieros, Astilleros y Fábricas Navales del Estado, Dirección Nacional de Fabricaciones e Investigaciones Aeronáuticas, Subsecretaría de Minería, Unión Industrial Argentina, y Dirección General de Fabricaciones Militares, se piensa realizar en la segunda quincena de noviembre, abarcará los siguientes temas:

- a) Minería;
- b) Tratamiento del mineral;
- c) Metalurgia y aleaciones;
- d) Química del berilio;
- e) Aplicaciones;
- f) Toxicología;
- g) Aspectos económicos nacionales e internacionales;
- h) Varios.

Las personas interesadas en asistir, exponer o remitir sugerencias que puedan contribuir al éxito de la iniciativa, deben enviar la correspondencia a:

Comisión Nacional de Energía Atómica.
Departamento de Información.
Avda. Libertador Gral. San Martín 8250.



Federico Joliot-Curie

Ha fallecido en París, el 14 de agosto de 1958, el destacado hombre de ciencia francés Federico Joliot-Curie.

Discípulo directo de la ilustre descubridora del radio, María Curie, y esposo de su hija también ilustre, Irene Curie, destacó muy joven Federico Joliot por sus condiciones científicas y por sus dotes de carácter.

Nacido en París el 19 de marzo de 1900, se doctoró en ciencias en 1930, actuando previamente como asistente de María Curie desde 1925 y posteriormente como asistente en el Instituto del Radio, en 1932.

Sus trabajos, muchos de ellos realizados en colaboración con su esposa, Irene Curie, fueron de gran trascendencia para el progreso de la física, particularmente en la década de 1930 a 1940.

Uno de sus primeros trabajos de importancia data del año 1932, y fué publicado en los Comptes Rendues de la Academia de Ciencias de París, tomo 194, pág. 273. Se relaciona con los experimentos que condujeron al descubrimiento del neutrón por Chadwick. Joliot procuraba medir los coeficientes de absorción en diversos materiales de la entonces misteriosa radiación penetrante

emitida por metales tales como el berilio y el boro al ser bombardeados por partículas alfa del polonio. Para ello usaba un dispositivo consistente en un filtro de plomo, constituido por un espesor de $1\frac{1}{2}$ cm, cuyo objeto era filtrar los rayos gamma blandos del polonio, con el sólo objeto de estudiar la radiación penetrante que se había observado provenía del berilio o del boro. Mediante la introducción de ciertos absorbentes, tales como aluminio, cobre, plata y plomo, pudo observar una pequeña disminución de la intensidad del efecto medido en una cámara de ionización, mientras que en cambio, cuando colocaba sustancias con alto contenido de hidrógeno, tales como la parafina, el agua o el celofán, se producía un notable aumento en dicho efecto observado, el cual era máximo en el caso de la parafina, llegando a aumentar en un factor 2. Tal circunstancia le sugirió la posibilidad de que la parafina emitiera protones —es decir, núcleos de hidrógeno—, que se habrían originado en tal caso por un fenómeno del tipo del efecto Compton conocido para el caso de electrones. No obstante, sus cálculos, haciendo uso de los principios de conservación de la energía y del impulso, conducían a dificultar

tades en la interpretación del fenómeno en el supuesto que el efecto Compton sobre protones fuera ocasionado por rayos gamma emitidos por el berilio o el boro. Joliot admitió entonces que el fenómeno podía ser de trasmutación y de radioactividad artificial del berilio, al recibir el impacto de las partículas alfa del polonio, de tal manera que se formaría carbono radioactivo, responsable de la emisión gamma penetrante. Sin embargo, subsistían dificultades en la interpretación de los defectos de masa que se requerirían para explicar la gran energía de esos rayos gamma tan penetrantes.

La dificultad fué superada por Chadwick merced a cuidadosos experimentos y a una audaz hipótesis nueva: admitir la existencia de un nuevo tipo de partícula, análogo al protón en masa, pero sin carga, a saber, el *neutrón*.

También le cupo a Joliot una intervención importante en el descubrimiento del *positrón*, o electrón positivo, que había sido previsto teóricamente por Dirac al establecer su ecuación relativista para el electrón, en virtud de que la misma daba lugar a soluciones correspondientes a carga negativa y también a carga positiva. En efecto, Joliot llegó a observar trayectorias de electrones que, en presencia de un campo magnético, se curvaban de manera anómala, pero tampoco en esta ocasión llegó a la interpretación correcta, la cual fué hecha al poco tiempo por Anderson.

Un nuevo e importante trabajo de Joliot, juntamente con Irene Curie, realizado en 1934, correspondió al descubrimiento del fenómeno de la *radioactividad artificial*, y por él se les confirió el premio Nobel de 1935.

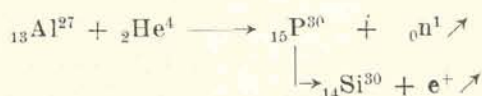
El matrimonio Joliot-Curie había observado que al incidir partículas alfa sobre aluminio producían partículas cargadas livianas: electrones, tanto negativos como positivos, y, lo que era más interesante, la emisión de ellas no ocurría simultáneamente con la incidencia de las partículas alfa sobre el berilio, sino que se necesitaban algunos minutos de exposición a las alfas para poder revelar dichos electrones; y dicha emisión persistía algún tiempo después de haber cesado la irradiación con las partículas alfa.

El propio Joliot sintetizó con estas palabras su descubrimiento: "Se irradia una hojuela de aluminio con rayos alfa de una fuente de polonio durante algunos minutos; cuando se retira la hojuela, ella posee actividad, que decrece a la mitad

en tres minutos; la radiación emitida —que se puede observar mediante un contador o con ayuda de un aparato de Wilson— está constituida por electrones positivos. El decrecimiento de la actividad sigue una ley exponencial. Estamos, pues, en presencia de verdaderos elementos nuevos y de un nuevo tipo de radioactividad."

Tal fué el descubrimiento del importante fenómeno de la radioactividad artificial, observado también por Joliot en boro y magnesio, de tan vasta trascendencia en otros campos de la ciencia, como que es la base del moderno método de los marcadores o trazadores radioactivos y de las innumerables aplicaciones de los radioisótopos en biología y medicina.

La descripción del fenómeno de la radioactividad artificial en el caso del aluminio, dada por Joliot, fué la siguiente:



siendo el fósforo ${}_{15}\text{P}^{30}$ radioactivo inestable y desintegrándose en ${}_{14}\text{Si}^{30}$ con emisión de positrones.

El radiofósforo pudo ser revelado por los Joliot-Curie por métodos químicos, de acuerdo con las técnicas empleadas por María Curie, y ésta ha sido la confirmación esencial de la realidad de las trasmutaciones atómicas y de la formación de cuerpos radioactivos artificiales. Para lograrlo les bastó con disolver la hojuela de aluminio irradiada en ácido clorhídrico; se desprendía entonces fosfamina PH_3 , la cual era radioactiva y se llevaba toda la actividad, siendo la que emitía los positrones, en tanto que la solución remanente de cloruro de aluminio Cl_3Al quedaba inactiva.

En 1939, en un trabajo aparecido en los *Comptes Rendus* 208 del 30 de enero de 1939, Joliot publicó una nota titulada: "Prueba experimental de la ruptura explosiva de los núcleos de uranio y torio bajo la acción de los neutrones", que es la continuación de los trabajos de 1938 de Irene Curie y de Savitch, orientados en el mismo sentido que los de Hahn y Strassmann y Meitner sobre la fisión del uranio, repetidos en el caso del uranio, y donde además se pone de manifiesto el fenómeno de fisión también para el torio. Quizás resulte ahora oportuno destacar la justicia de reivindicar para los Joliot-Curie por lo menos parte del mérito de haber contribuido de manera importante al descubrimiento de la fisión del uranio y del

torio, realizado independientemente por Hahn, Meitner y Strassmann.

Además, también en 1939, Joliot, en colaboración con v. Halban y Kowarski, determinaron el número de neutrones emitidos en cada proceso de fisión de uranio, obteniendo el valor de $3,5 \pm 0,7$, dato de gran importancia militar en ese tiempo, dada sus implicaciones en la fabricación posterior de la bomba atómica. Este número de neutrones fué también medido en EE. UU. con todo cuidado, y recién publicado en 1950, siendo su valor definitivo $2,5 \pm 0,1$. El trabajo de Joliot, v. Halban y Kowarski, que se depositó sellado en la Academia de Ciencias de París en 1939, fué publicado en los *Comptes Rendus*, 229, 909, Nov. 7, 1949.

Joliot recibió, además del premio Nobel —juntamente con su esposa, Irene Curie— de 1935, importantes distinciones por su notable labor científica. Fué profesor del Collège de Francia en 1937, miembro del Instituto en 1943 y de la Academia de Medicina, también en 1943. Director General del Centro Nacional de la Investigación Científica de Francia, en 1944, y Comisario de la Energía Atómica de 1946 hasta 1950. Fué distinguido por la Sociedad Real Danesa, por la Academia Danesa y por la Alemana. Recibió la medalla Barnard, otorgada por la Academia Nacional de Ciencias de los EE. UU. y por la Universidad de Columbia, que se da cada cinco años a personalidades científicas que hayan realizado descubrimientos en las ciencias físicas o astronómicas, o aplicaciones nuevas de la ciencia beneficiosas para la humanidad. También recibió la medalla Hughes por sus distinguidas contribuciones a la física nuclear, particularmente por el descubrimiento de la radioactividad artificial, y por estudios sobre emisión de neutrones en el proceso de fisión. Fué comendador de la Legión de Honor y poseía la Cruz de Guerra, siendo además miembro honorario de la Academia de Ciencias de la U. R. S. S.

Desempeñó una importante tarea en la organización de la investigación científica de su patria.

instalando un ciclotrón en Francia, en 1939, e impulsando la instalación del V. der Graaff y del sincrociclotrón de 100 Mev. Con motivo de la ocupación alemana, debió cerrar su laboratorio, el que se destinó a investigaciones biológicas; pero es bien sabido que Joliot, jefe de la resistencia antinazi y presidente del Frente Nacional, participó en actividades contra las tropas de ocupación, ayudando a los "maquis" y fabricando explosivos en sus laboratorios.

Finalizada la ocupación alemana, en el año 1946 fué designado Comisario para la Energía Atómica; desde esa posición proyectó e impulsó importantes trabajos. Razones políticas hicieron que fuera separado del cargo, durante la guerra de Corea, dadas sus notorias simpatías por el movimiento comunista, en el cual tomó parte activa. Entre sus actividades políticas más destacadas cabe mencionar que era el Presidente del Consejo Internacional del "Movimiento Mundial por la Paz". En 1956 fué designado miembro del Comité Central del Partido Comunista Francés.

Joliot fué una persona de sentimientos nobles y altruistas, que luchó en defensa de sus convicciones con una sinceridad y valentía que nadie podrá retacearle, aunque no comparta su posición en ciertas oportunidades, tal como en el caso de la invasión de Hungría por las tropas soviéticas, que Joliot aprobó. Su laboratorio siempre fué un sitio de trabajo agradable, donde reinaba la mayor cordialidad, pues se entendía que la colaboración y la armonía en el trabajo son factores indispensables para el buen éxito de las tareas científicas. Es bien conocido que en el Laboratorio de Joliot la gente se sentía tan cómoda como en su casa. Ese fué el espíritu que Joliot imprimió a sus colegas y ayudantes y una de las razones de sus triunfos científicos.

Por eso los hombres de ciencia de todo el mundo han lamentado profundamente la inesperada desaparición de Federico Joliot-Curie.

J. F. WESTERKAMP

Comentarios de libros

AN INTRODUCTION TO MODERN ORGANIC ANALYSIS, por Sidney Siggia and Hans J. Stolten. Interscience Publishers, Inc. New York. 250 págs.

El creciente desarrollo de la Química orgánica en sus diversos campos ha ocasionado una diversidad de problemas analíticos que deben ser encarados con criterio propio, a través de una selección de técnicas, por el analista orgánico. Esa misma complejidad de los problemas modernos impone que el analista forme parte integrante del team de investigación, que conozca el problema desde su gestación, pues así podrá evaluar con mayor seguridad todos los factores concurrentes que le permitirán seleccionar el camino y la técnica analítica más adecuados.

Estas son las bases que dan la pauta del desarrollo del libro, donde se tratan problemas y examinan técnicas, no ya limitadas al análisis químico orgánico funcional, sino que se agregan fundamentalmente la teoría y práctica de los nuevos métodos físicos y su instrumental, que tanto ayudan en la solución rápida y precisa de los problemas funcionales y estructurales orgánicos.

Sobre la base de que el análisis de un grupo funcional resulta de la reacción de una función con un reactivo conocido, seguido de la determinación cuantitativa del producto de la reacción o de un exceso del reactivo, los autores desarrollan las reacciones fundamentales de todas las funciones, examinan sus interferencias, sus limitaciones, equilibrios, disolventes, etc., para comentarlos en varios casos típicos y señalar finalmente el procedimiento de trabajo. Este capítulo, bastante generalizado, está limitado en su marcha analítica a la dosificación de hidroxilos, aminas y aldehídos.

Los autores, en cambio, dan especial énfasis a los métodos físicos. Tratan limitadamente las bases teóricas que los fundamentan. Así examinan en sucesivos capítulos la Espectroscopia de absorción cuali y cuantitativa. Punto y curvas de congelación, sus técnicas, etc. Análisis polarográfico y titulaciones amperométricas. Difracción con Rayos "X". Índice de refracción y densidad. Métodos de separación: destilación, extracción, intercambio iónico. Dialisis y Electrodialisis. Al final se incorpora un interesante capítulo sobre procedimientos especializados sobre Microscopía, Espectroscopia de masa, Espectroscopia Raman y Polarimetría. Cada capítulo ofrece además una variedad de problemas y ejercicios, y el último del libro se refiere específicamente a problemas que ilustran sobre las interrelaciones de los procedimientos analíticos. Cada uno de estos temas está perfectamente desarrollado en pocas páginas e ilustran rápidamente al lector, que ya tendrá los conocimientos esenciales de física y química, sobre esos problemas y le ofrecerá la descripción de la técnica operatoria necesaria. Dos páginas han sido reservadas para recopilar los artículos especializados de fondo, de la literatura química.

Evidentemente se trata de una excelente obra, donde los autores han volcado su amplia experiencia acumulada en una vida activa en laboratorios de investigación industrial. — R. A. LABRIOLA.

CHIMIE ORGANIQUE GENERALE, por Jean Vène (Ed. Masson et Cie., Paris, 1957). 349 págs.

Se trata de un libro de química orgánica teórica que puede ser considerado como una introducción necesaria a los cursos superiores y que comprende el estudio de las estructuras de los cuerpos orgánicos, método de investigación de los mismos, naturaleza de las uniones, reactividad de los compuestos orgánicos e interpretación electrónica de las reacciones de las principales funciones.

Esta obra, como su autor lo hace notar en el prefacio, viene a llenar una laguna existente en las publicaciones de la especialidad, ya que falta un libro que, a vuelo de pájaro, permita conocer los problemas actuales de la química orgánica teórica.

La obra está dividida en 32 capítulos, algunos muy breves, agrupados en cinco partes.

La primera comprende el simbolismo molecular, la isomería plana y estereoisomería. La segunda trata de las relaciones entre las propiedades físicas y la estructura molecular, y contiene además una revisión de los métodos físicos empleados en la actualidad en la investigación de estructuras. La tercera parte trata de la naturaleza de las uniones simples y múltiples, funciones de onda, resonancia, orbitales atómicos y moleculares y valencia dirigida. La cuarta parte se refiere a reactividad química. Se exponen muy brevemente ciertos principios fundamentales de la termodinámica y de la fisicoquímica, dándose los elementos de la teoría química de la reactividad. Se mencionan además las contribuciones aportadas por la cinética química y la fisicoquímica al estudio de los mecanismos de reacción. La quinta parte, poco menos de la mitad de la obra, contiene un ensayo de interpretación electrónica de las reacciones de las principales agrupaciones funcionales.

El lector encontrará al final de cada capítulo una buena referencia de los más importantes artículos sobre el tema, como asimismo de las obras cuya lectura se aconseja.

De gran valor son, además, las guías de obras, en francés, inglés y alemán, ordenadas por orden alfabético de autores, que figuran al final del libro y que comprenden aproximadamente unas 200, entre las que no falta ninguna de las más importantes o de lectura obligada.

Incidentalmente conviene recordar que difícil le será al lector de nuestro medio interesado en estos temas, la consulta de los libros tan profusamente aconsejados. Las bi-

bibliotecas de las universidades argentinas poseen escasísimos recursos para la adquisición de libros, y los que poseen son antiguos. En la Facultad de C. Exactas de Bs. As., por ej., a lo sumo se encontrará el 15 % de las obras mencionadas.

La impresión de la obra ha sido muy cuidada; el tipo de letra, las fórmulas y dibujos, muy claros, y la redacción, ágil, hacen muy fácil la lectura de la misma. No se advierten errores, salvo algunos pocos tipográficos o de omisión, por otra parte muy fácilmente salvables. — ANGE-
LA MURUZÁBAL DE WESTERKAMP.

(Departamento de Química Biológica F. C. E. N. de la Univ. de Bs. As.).

EXPERIMENTAL PHYSICAL CHEMISTRY, por Farring-
ton Daniels, J. H. Mathews, J. W. Williams, P. Bender,
R. A. Alberty. 5ª edición, McGraw Hill Book Co. Inc.,
New York, 1956. — 482 p., 134 figs. 24 tablas, 16 x 23,5
cm., u\$s: 6,50.

La quinta edición de este libro mantiene el tipo general de ediciones anteriores, destinado a la instrucción univer-
sitaria en métodos experimentales físicoquímicos. Las téc-
nicas de laboratorio descriptas están acompañadas con su-
ficiente material teórico, haciendo que ambos se comple-
menten y favorezcan al libro en claridad y facilidad de
lectura.

La parte primera del libro trata de Experimentos de La-
boratorio, y la parte segunda, de Aparatos y Métodos. En
esta nueva edición se ha favorecido ligeramente la sección
correspondiente a experimentos de laboratorio, habiendo
aproximadamente el doble de páginas dedicadas a la parte
I que a la II. Los experimentos de laboratorio están bien
escogidos y distribuidos con uniformidad, sobre temas que
comúnmente aparecen en libros de físico-química. Hay 59
experimentos agrupados en capítulos. Un capítulo de Téc-
nicas Generales Experimentales es nuevo y describe téc-
nicas de soplado de vidrio, alto vacío y electrónica.

Otros experimentos nuevos en esta edición tratan de aná-
lisis técnico diferencial, presión osmótica, cromatografía
con intercambiadores iónicos, radioquímica (determinación
de la vida media del radioiodo, I¹²⁸).

De la edición anterior han sido suprimidos 12 experimen-
tos y varios otros han sido condensados. Los experimentos
han sido escritos nuevamente para mejorar la claridad de
la presentación, sin incurrir en exceso de detalles o instruc-
ciones que reduzcan la iniciativa del alumno.

Al fin de cada capítulo aparecen notas con sugerencias
para otros trabajos, relacionados con el ya tratado, y apli-
caciones prácticas.

La bibliografía es abundante.

En la segunda parte del libro se discute la teoría y apli-
cación de métodos algo más avanzados; en general se trata
de complementar en forma resumida lo que se trató en la
parte I. — G. A. DUPETIT.

QUALITATIVE ORGANIC ANALYSIS AND SCIENTIFIC METHOD, por A. McGookin.

Existen muchas y excelentes obras dedicadas al análisis
orgánico, alguna de ellas para uso de investigadores avan-
zados, otras para principiantes o estudiantes que comien-
zan sus trabajos en este campo; sin embargo aún en estas
últimas se presta una atención casi exclusiva a los méto-
dos de trabajo, esquemas orientadores, reacciones de iden-
tificación, etc., es decir al campo experimental sin entrar
en un problema de máxima importancia como es el de
los métodos deductivos que deben seguirse para obtener
inferencias correctas.

El objeto de esta pequeña obra es desarrollar en el
estudiante la idea de que no sólo son importantes los re-
sultados experimentales sino que existe un posterior desa-
rrollo lógico en base a ellos que debe realizarse en la
forma más cuidadosa posible y siguiendo las líneas del
método científico pues si no se corre el peligro de extraer
consecuencias falsas que puedan invalidar el trabajo ex-
perimental previo.

Consta de las siguientes partes:

- I) Introducción
- II) Experimentación
- III) Observación
- IV) Inferencia
- V) Preparación de compuestos de identificación
- VI) Propiedades generales de los tipos más comunes
de compuestos orgánicos

Cada uno de los capítulos está desarrollado en forma
breve y concisa dando métodos e instrucciones generales.

Resumiendo, podemos decir que la lectura de este libro,
paralela a la de alguna obra clásica en el tema, es alta-
mente recomendable para el estudiante que teniendo cierta
experiencia en Química Orgánica general comienza a tra-
bajar en la identificación de las sustancias orgánicas. —
Alberto S. Cerezo.

THE HISTORICAL BACKGROUND OF CHEMISTRY, por
Henry M. Leicester VIII + 260 págs., John Wiley and
Sons, New York, 1956.

El Dr. Henry M. Leicester es un distinguido químico
americano e historiador de las ciencias con una vinculación
de años a "Chymia" y a los "Annual Studies in the History
of Chemistry".

En su reciente libro "The historical background of Che-
mistry" presenta la evolución de las ideas y del pensa-
miento químico a través de los siglos, adoptando el punto
de vista, hoy comúnmente aceptado, que los descubrimien-
tos asociados a los nombres de los grandes hombres de
ciencia no han sido en general espontáneos ni indepen-
dientes de las ideas de su época sino más bien el fruto —
recogido por el hombre de genio — de una evolución lenta
del pensamiento científico y de otras influencias.

El método moderno de estudio de la historia de las ciencias utiliza los métodos de la investigación histórica integrando los estudios biográficos con la presentación de las ideas científicas, sociales, económicas y filosóficas de una época.

En el caso de la química existen dos corrientes principales de pensamiento histórico: una de ellas asocia sus orígenes como ciencia, a la obra de los grandes químicos del siglo XVIII; la otra sostiene que las influencias del pensamiento químico sobre la historia humana, y de ésta sobre las ideas químicas, son remotas y el producto de una evolución continua.

La investigación histórica moderna ha señalado numerosos ejemplos, egipcios, griegos, árabes y de las civilizaciones orientales, que remontan el origen de muchas ideas químicas modernas, tanto de carácter teórico como tecnológico, a influencias y épocas lejanas.

El libro del profesor Leicester está organizado desde este segundo punto de vista, constituyendo un esfuerzo sintético de exposición de la continuidad histórica de las ideas químicas.

La obra consta de un prólogo, de veinticuatro capítulos que ocupan doscientos cuarenta páginas y de los índices de autores y temas.

Los temas tratados son los siguientes: *a)* la química práctica inicial; *b)* las ideas científicas del mundo antiguo; *c)* la ciencia griega; *d)* la cultura helenística y los orígenes de la alquimia; *e)* la alquimia china; *f)* la alquimia árabe; *g)* la transmisión de los conocimientos al oeste europeo;

h) los siglos XIV y XV; *i)* el desarrollo técnico de la química en el siglo XVI; *j)* la práctica química y el desarrollo de la teoría en la primera mitad del siglo XVII; *k)* la difusión de las teorías atómicas; *l)* las teorías del siglo XVIII; *ll)* los descubrimientos experimentales del siglo XVIII en relación con la química de los gases; *m)* Lavoisier y los cimientos de la química moderna; *n)* las leyes de la combinación atómica; *ñ)* la electroquímica y la afinidad química; *o)* el desarrollo de la química orgánica con las teorías de los radicales, de los tipos y estructurales; *p)* la sistematización de la química inorgánica; *q)* la fisicoquímica en el siglo XIX; *r)* el desarrollo profesional de la química en el siglo XIX; *s)* la radioactividad y la estructura atómica, y *t)* la bioquímica.

Cada capítulo va acompañado de su bibliografía; en el texto se han intercalado algunas ilustraciones interesantes y poco conocidas. Una de ellas es una fotografía de una página del cuaderno de laboratorio de Lavoisier referente a experimentos con la lupa, inédita hasta ahora y proveniente de la conocida colección Duveen.

La prolijidad y la claridad de pensamiento de este célebre hombre de ciencia aparecen reflejadas plenamente en dicho fascículo.

La obra comentada ha sido editada por la editorial John Wiley and Sons con la calidad y elegancia habituales en esta editorial.

La lectura del libro del profesor Leicester será estimulante y fuente de inspiración para todos los estudiantes de ciencias.—*Jorge A. Brioux.*

Resúmenes de Tesis

Presentadas para optar al título de doctor en Química de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, de la Universidad Nacional de Buenos Aires. El número que encabeza los resúmenes corresponde al registro de la Biblioteca de la Facultad. Entre paréntesis figura el padrino de tesis.

Nº 796. — GUILLERMO MARTINEZ. *Composición en ácidos grasos de un aceite de fusel de melaza de caña de azúcar.* (Dr. Pedro Cattáneo).

En este trabajo se ha encarado el examen de la composición de los ácidos totales de un aceite de fusel de alcohol de melaza de caña de azúcar.

Se opera sobre un residuo resultante de la separación, por destilación simple, de la mayor parte de los alcoholes, y que contiene a los ácidos. Por saponificación de este residuo, aislamiento de los cuerpos ácidos brutos, resolución de éstos en cuerpos ácidos e insaponificables, transformación de los cuerpos ácidos en ésteres metílicos, purificación de éstos, fraccionamiento de los mismos por destilación y refraccionamiento de cada fracción de destilación, se obtienen series de subfracciones de complejidad resoluble por análisis.

Los "componentes mayores" son los ácidos cáprico, láurico y caprílico. Los "componentes menores" no saturados, calculados para el fusel de melaza de caña de azúcar, comprende ácidos de C6 a C16.

Nº 797. — BEATRIZ RAQUEL CORTINA. *Nuevo método para investigar la presencia de tuyona —de ajeno en otros aceites esenciales— en bebidas alcohólicas, basada en la cromatografía de su 2,4 dinitro-fenilhidrazona.* (Dr. Adolfo L. Montes).

La aplicación de la cromatografía al problema analítico de la investigación y determinación de la tuyona en bebidas alcohólicas permite concluir que:

1º El método basado en la extracción de la esencia es de aplicación relativamente sencilla;

2º La sensibilidad del método permite trabajar sobre 2,5 a 50 ml de bebida sin destilación previa.

3º La única interferencia es la de la pinocanfona. Por lo tanto estimamos que el método cromatográfico propuesto puede resultar útil en la investigación de ajeno o esencias que contienen tuyona.

Nº 799. — NYDIA MARIA BUZZALINO. *Estudio de la composición del aceite esencial de Petroselinum Hortense.* (Dr. Adolfo Montes).

Se ha tratado de determinar las constantes físicas y químicas del aceite de Petroselinum Hortense aplicando los

métodos ya clásicos en este tipo de análisis, complementados con técnicas más modernas, como la obtención del espectro de absorción en el ultravioleta. También se ha investigado su composición, constatándose la presencia de α -pineno, productos carbonílicos no individualizados en la bibliografía consultada, tales como acetofenona, salicilaldehído; alcoholes tampoco especificados en trabajos anteriores, como el β -fenil etílico. La presencia de apiol, isapiol y miristicina se estableció por la formación de derivados bromados. El estudio de este aceite tiene interés tanto desde el punto de vista científico como económico.

Nº 800. — CARLOS JOSE HETTMAN. *Refinación y detección de Au por ensayos aislados.* (Dr. A. Ruspini).

Se ha estudiado la disolución de Au por agua regia y la precipitación del mismo de sus soluciones clorhídricas mediante el empleo de anhídrido sulfuroso, bisulfito de sodio, oxalato de amonio y sulfato ferroso. Se ha estudiado y puesto a punto un método para la obtención de Au puro por métodos comunes de laboratorio. Se ha hecho, además, un estudio sobre una nueva reacción para identificar Au mediante el uso de Cl_2 , Sn_2 y sales de Hg. Esta reacción permite identificar 0,05 gammas de Au en 1 ml de solución y sería una de las más sensibles conocidas hasta el presente para la identificación del Au.

Asimismo se ha investigado la extracción del complejo aurífero AuCl_4H de soluciones acuosas acidificadas por medio del éter dietílico y el acetato de etilo.

Nº 801. — RAUL ALBERTO WAPNIR. *Determinación colorimétrica directa de níquel con dimetilglioxima.* (Dr. Ariel Guerrero).

En el presente trabajo se ha estudiado detenidamente la reacción del Ni con la dimetilglioxima, llegando a la conclusión de que el uso de este reactivo hace posible la detección de pequeñas cantidades de Ni en presencia de un oxidante, aún en proporciones muy desfavorables frente a todos los cationes comunes ensayados. En particular se han estudiado procedimientos rápidos y usuales, tales como el uso de la solución 0,02N de iodo y los citratos alcalinos en solución no deteriorable como complejantes. Se ha comprobado también, mediante el auxilio de un fotolorímetro nacional de filtros intercambiables, que la ley de Beer se cumple en condiciones de concentración de Ni y acidez dadas.

Nº 802.—VICTOR ALDERUCCIO, *Determinación volumétrica de Ca y Mg, con la sal disódica del ácido etilén-diamino-tetracético. Su aplicación a materiales silícicos (en especial refractarios).* (Dr. Reinaldo Vanossi).

El trabajo de Schwarzenbach, Bedermann y Bangerter y el de Bierdermann y Schwarzenbach sobre la determinación de dureza en aguas, utilizando como reactivo la sal disódica del ácido etilendiaminotetracético, han servido como punto de partida para la utilización de este mismo método en la valoración de Ca y Mg en materiales refractarios. El problema de la determinación del punto final fué resuelto en una forma poco usual, utilizando Eriochrome Black T. para la valoración conjunta de Ca y Mg y murexide para la valoración separada del Ca. El método propuesto, por su rapidez, simplicidad y precisión puede ser considerado superior a todos los utilizados para la determinación de Ca y Mg en materiales refractarios en análisis de rutina.

Nº 803.—JOSEFINA S. CORRADI, *Composición de aceites elaborados con frutos cosechados en las provincias de Salta y Tucumán.* (Dr. Pedro Cattáneo).

En este trabajo se encara el examen de composición de un aceite obtenido por extracción en frío, con éter de petróleo, de semillas de la variedad "Blanco común, tipo erecto" cosechado en la Sub Estación Experimental de Coronel Moldes (Salta) y de cuatro aceites obtenidos en la misma forma a partir de semillas de las variedades "Negro tipo nº 3", "LE 36-M/ 1293", "Colorado de Córdoba" y "Guaycurú rastrero" cosechados en la estación Experimental Agrícola de Tucumán.

Nº 804.—JORGE ERNESTO GONZALEZ, *Obtención electrolítica de p-aminofenol.* (Dr. Reinaldo Vanossi).

El presente trabajo está dividido en dos partes: a) una parte teórica en la que se da una introducción electroquímica y electrodinámica del tema, y b) una parte experimental analítica en la que se efectúa el estudio de distintos métodos clásicos de electroreducción de mezclas de nitrobenzeno, p-aminofenol y anilina en medio sulfúrico fuerte. También se propone un nuevo método que consiste en emplear un electrolito cuya concentración en SO_2H_2 ayuda a mantener emulsionado al nitrobenzeno, haciendo más fácil la reducción del mismo.

Nº 805.—IRMA SUSANA DEL FRADE, *Composición química de los lípidos hepáticos de la "merluza" (merluccius hubbsi marini).*

En este trabajo se ha estudiado la composición en ácidos grasos del depósito hepático del *merluccius hubbsi marini*. Se han determinado asimismo las constantes físicas y químicas de los lípidos hepáticos y se ha efectuado un estudio sobre el insaponificable de la grasa hepática.

Nº 806.—JUAN G. FLEGENHEIMER, *Determinación del período del tecnecio 105.* (Prof. W. Seelman-Eggebert).

El objeto de la presente tesis es la determinación más exacta del período del tecnecio de número de masa 105, que se produce en la fisión del uranio.

Las conclusiones finales son:

- 1) Se comprueba que entre los productos de fisión del U se halla el Tc 105.
- 2) Se establece que el período del Tc 105 es aproximadamente 10,5 minutos.
- 3) Se confirma el período de 16,5 minutos para el Tc 101.
- 4) El período del Mo 105 es menor que el del Tc 105.

Nº 807.—CARMELA J. WICHER, *Estudio de fibras de Bromelia Serra (chaguar morado) cultivadas en La Banda (Santiago del Estero).* (Dr. Adolfo L. Montes).

El presente estudio se efectuó sobre fibra provista por la Textilyute S. A., firma que estudia la posibilidad de utilizar las bromeliáceas argentinas con yute.

El envejecimiento de la fibra explica algunos resultados obtenidos, como es el caso del ácido oxálico y pectina que no pudieron dosarse.

De las observaciones consignadas en el presente estudio, se deduce que las bromeliáceas indígenas textiles son susceptibles de aprovechamiento industrial.

Nº 808.—ENRIQUE JOSE GAMIZ, *Composición en ácidos grasos de aceites de algodón de producción nacional. Variedades "Güemes 82" y "Stoneville 2B" cosechadas en La Banda (Santiago del Estero).* (Dr. Pedro Cattáneo).

En este trabajo se examinan dos aceites brutos de extracción con éter de petróleo, de las variedades "Güemes 82" y "Stoneville 2B".

Se determinaron los rendimientos en aceites % de semilla y las principales características físico-químicas, se procedió al estudio de la composición de sus ácidos totales por destilación fraccionada a presión reducida.

Son componentes mayores los ácidos palmítico, oleico y linoleico.

La variedad "Stoneville 2B" conduce a aceites de mayor índice de iodo y de mayor contenido en ácido linoleico. Este comportamiento ya había sido señalado para esta variedad en Estados Unidos y se cumple por lo tanto en nuestro país.

Nº 809.—ENRIQUE JORGE CAVIGLIA, *Aplicación del método de Bull a la medición de presión osmótica de suero y determinación del peso molecular medio de sus proteínas.* (Dr. N. Mittelman).

Con la técnica desarrollada en este trabajo el método de Bull ha demostrado permitir equilibraciones, apareciendo como apropiado para rápidas determinaciones de presión osmótica de sueros.

Los resultados del peso molecular obtenido presentan una concordancia entre sí que puede considerarse satisfactoria, teniendo en cuenta los pesos moleculares grandes que corresponden a las proteínas. La determinación fotolorimétrica de la concentración proteica se evidencia como un recurso elegante.

Nº 810.—MARIA MAGDALENA ENRIQUEZ, *Determinación cuantitativa del molibdeno en aceros especiales que contienen tungsteno*. (Dr. Reinaldo Vanossi).

Se estudiaron las condiciones de precipitación del molibdeno en presencia de Tungsteno, aplicables al análisis de aceros especiales con un contenido de molibdeno superior al máximo observable colorimétricamente.

Se observó que aplicando el método de Knowles para precipitar el molibdeno en presencia de tungsteno por medio de la α -benzoinoxima se obtuvieron valores altos por la precipitación conjunta de Tungsteno.

Se propone la purificación del precipitado obtenido impurificado por tungsteno, complejando a éste con tartrato de sodio y precipitando el molibdeno como sulfuro, obteniéndose resultados correctos.

Nº 811.—JORGE RAUL CERVINI, *Composición del aceite esencial de Origanum Majorama L. de Tunuyán (Provincia de Mendoza)*. (Dr. Adolfo L. Montes).

Este trabajo contribuye al conocimiento de la composición de los aceites esenciales derivados de las plantas aromáticas cultivadas en nuestro país.

Del estudio realizado se deduce que este aceite no puede considerarse de interés desde el punto de vista de su utilización como fuente de producción de fenoles. No obstante ofrece la posibilidad de aplicaciones de preparaciones farmacéuticas, así como en las industrias de la alimentación, de jabonería y cosmética debido a sus propiedades estimulantes y aroma.

Nº 812.—MAXIMO BARON, *Estudio de la constitución del ficocoloide de la Iridea Cordata*. (Dr. Pedro Cattáneo).

En este trabajo se ha extraído el ficocoloide de la Iridea Cordata, se han determinado algunas características físicas y químicas y se efectuaron ensayos tendientes a dilucidar su estructura.

Se deduce de todo el trabajo que muy probablemente el ficocoloide de la Iridea Cordata es diferente al de la Iridea Laminaroides y a la carragenina, siendo necesario insistir con nuevos estudios sobre la estructura para poder decidirlo en definitiva.

Nº 814.—RAUL S. DE PABLO, *Contribución a la volumetría del cobalto*. (Dr. Reinaldo Vanossi).

El método estudiado en esta tesis, referente a la determinación volumétrica del cobalto por oxidación con perborato de sodio, reducción del cobalto trivalente con yoduro de potasio y titulación del yodo liberado con tiosul-

fato de sodio es sólo aplicable dentro de una aproximación del 5 al 10 % para cantidades de Cobalto entre 30 y 100 mg en soluciones puras.

Propone un método para eliminar interferencias del V, Cr, Mo, W cuando acompañan al Co.

Nº 815.—RAUL MARCELO MIGNONE, *Determinación del bacteriófago como índice de contaminación de aguas*. (Dr. Enrique Savino).

Se establecieron las condiciones de trabajo; diluyente a usar, tiempo de enriquecimiento y temperatura de inactivación de las bacterias.

Se estudió la especificidad de diversos cultivos pertenecientes a la familia de las Eutero bacteriaceae, frente a distintas preparaciones de fagos específicos para algunos de los mismos cultivos ensayados.

Se trabajó sobre muestras provenientes del Río de la Plata.

Nº 816.—ALBERTO JUAN FRERE, *Utilización industrial del maíz y de la melaza en la fermentación acetobutílica*. (Dr. Enrique Savino).

En este trabajo se estudian tres cepas de "Clostridium acetobutylicum"; una de las cuales se usa para determinar la óptima concentración de un activador; la influencia de la concentración de Sacarosa y de Melaza en la fermentación acetobutílica del maíz y de la melaza, el curso de las cuales se sigue con la acidez titulable y la concentración de azúcares reductores.

Al final de las mismas se determina la producción de butanol, acetona y etanol, encontrándose que el 30 % de la harina de maíz y el 15 % de la melaza son transformados en solventes de aplicación industrial.

Nº 817.—EDGARDO HERRERA, *Determinación de sulfatos en aguas de consumo mediante resinas de intercambio iónico*. (Dr. José Bach).

En esta tesis se ha trabajado con columnas de distintas resinas y diversas alturas y diámetros estudiándose sus aplicaciones analíticas.

Altas concentraciones de bicarbonatos, cloruros y nitratos han demostrado no afectar los resultados.

Se ha demostrado que la determinación de sulfatos es cuantitativa descontando el valor correspondiente al ácido fluorhídrico formado.

Nº 818.—MARIA NELIDA CASAL, *Composición en ácidos grasos de ácidos esteáricos comerciales nacionales*. (Dr. Pedro Cattáneo).

En este trabajo se ha estudiado la composición en ácidos grasos de los llamados "ácidos esteáricos comerciales". Son componentes mayores los ácidos palmítico y esteárico y en algunos casos el ácido oleico. Componentes menores los ácidos mirístico y araquirico.

Se determinan las concentraciones de los ácidos por Índices de Yodo, e Índices de saponificación.

Se recomienda el método de Peters R. M. y Cearl W. C.